СИММЕТРИИ В ФИЗИКЕ

1. Группы и их представления

Понятие группы. Примеры групп симметрии физических систем. Понятие представления группы. Примеры представлений групп. Приводимость представления. Неприводимые представления. Критерий неприводимости (лемма Шура). Основные свойства неприводимых представлений – полнота и соотношения ортогональности (для матричных элементов представлений и их характеров). Неприводимые представления важнейших точечных и непрерывных групп (C_{2v}, C_{3v}, T_d, SO_2, SO_3, SU_2). Группа перестановок и ее неприводимые представления. Понятие о схемах Юнга. Классификация колебаний сложных молекул. Вращательные спектры многоатомных молекул. Теорема Вигнера–Эккарта и правила отбора.

Случайное вырождение уровней энергии атома водорода и изотропного осциллятора. Группы SO_4, SU_3 и их неприводимые представления.

Возможность пересечения термов, зависящих от параметра. Распределение собственных значений случайной эрмитовской (унитарной) матрицы.

2. Релятивистски-инвариантные уравнения

Релятивистская ковариантность макроскопических уравнений Максвелла и материальных уравнений. Уравнение Дирака как релятивистски-инвариантное уравнение Шредингера для электрона. Матрицы Дирака $\boldsymbol{\alpha}$ и β и их свойства. Четырехмерная запись уравнения Дирака и γ^k –матрицы. Уравнение непрерывности. Ток вероятности. Включение внешнего поля. Градиентная инвариантность. Инвариантность уравнения Дирака относительно инверсии, пространственных вращений и преобразований Лоренца. Инвариантность относительно обращения времени.

Предельный переход к нерелятивистскому случаю и получение уравнения Паули. Релятивистские поправки к нерелятивистскому гамильтониану и тонкая структура уровней энергии атома водорода. Элементарная теория лэмбовского сдвига (по Вельтону).

3. Мультипольное излучение

Запрещенные однофотонные и двухфотонные радиационные распады атомных состояний. Магнитное дипольное (M1) и электрическое квадрупольное (E2) излучение. Правила отбора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. – М.: Наука, 1989.

2. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Релятивистская квантовая теория. – М.: Наука, 1968. Ч.I.

3. *Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И.* Задачи по квантовой механике. – М.: Наука, 1981.

ЗАДАНИЕ

1. Найти все неприводимые представления следующих точечных групп:

$$C_{2v}, \qquad C_{3v}, \qquad T_d.$$

2. Дать классификацию колебаний следующих молекул: воды (H_2O), аммиака (NH_3) и метана (CH_4).

3. Найти вращательные уровни энергии асимметричного волчка, отвечающие $J = 1$ и $J = 2$.

4. Найти спиновые волновые функции трех электронов, отвечающие определенным значениям суммарного спина. Найти связь типов симметрии полученных функций с величиной суммарного спина.

5. Записать стационарное уравнение Шредингера для атома водорода в импульсном представлении.

6. Найти скрытую симметрию двумерного изотропного осциллятора.

7. Рассмотреть эффект Зеемана термов ^2P и ^3P в произвольном магнитном поле. Проверить непересекаемость уровней одинаковой симметрии.

8. Проверить справедливость соотношений коммутации, которым удовлетворяют матрицы Дирака $\vec{\alpha}, \beta$ и γ^k.

9. Найти коммутатор гамильтониана $\hat{H} = c\vec{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + mc^2\beta$ с орбитальным моментом $\hat{\mathbf{L}}$. Что надо добавить к оператору $\hat{\mathbf{L}}$, чтобы получилась сохраняющаяся величина – полный момент $\hat{\mathbf{J}}$?

10. Найти нерелятивистский предел тока вероятности.

11. Найти закон преобразования биспинора

$$\begin{pmatrix} \phi \\ \varkappa \end{pmatrix}$$

при
а) операции инверсии пространства,
б) пространственном повороте,
в) преобразовании Лоренца,
г) обращении времени.

12. Найти вероятность испускания фотона, отвечающего переходу между компонентами сверхтонкой структуры основного уровня энергии атома водорода (MI – переход, $\lambda \approx 21$ см).

13. Дать теоретическую оценку времени жизни $2s$-состояния атома водорода ($\tau \approx 0,12$с), $2s$-состояния иона гелия He^+($\tau \approx 0,0019$ с) и $1s\,2s\,{}^1S_0$-состояния атома гелия ($\tau \approx 0,02$ с). Распад этих состояний происходит с испусканием двух фотонов.

14. Получить теоретическую оценку времени жизни ${}^1S_0$-состояния атома кислорода (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$) ($\tau \approx 0,7$ с), считая, что основной канал распада этого состояния отвечает переходу в ${}^1D_2$-состояние той же электронной конфигурации с испусканием линии $\lambda \approx 5577$ Å (зеленой линии полярного сияния).

Срок сдачи задания: 04.12 – 09.12 2006 года

Подписано в печать 26.05.06. Формат 60x84$^1/_{16}$. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,3. Тираж 150 экз. Заказ № Ф–80

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский физико-технический институт
(государственный университет)
Отдел автоматизированных систем "ФИЗТЕХ-ПОЛИГРАФ"
141700, Моск. обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1 Введение

При изучении физики часто возникает интуитивное желание привлечь соображения симметрии для решения тех или иных задач. Интуиция в данном случае не обманывает, и соображения, связанные с симметрией задачи, играют важную роль в самых различных областях физики. Приведем в подтверждение наших слов несколько примеров.

Симметрии и законы сохранения.
Как известно, симметрия гамильтониана (как классического, так и квантового) приводит к существованию интегралов движения. В классической физике этот результат впервые был получен Э.Нетер и известен как *теорема Нетер*. Существование интегралов движения, связанных с симметрией гамильтониана имеет место и в квантовом случае, и этот результат может быть назван квантовым аналогом теоремы Нетер. Однако, в отличие от классической физики, свойства симметрии в квантовой механике играют существенно большую роль, поскольку появляются "чисто квантовые" законы сохранения, связанные с преобразованиями симметрии и которых просто нет в классической механике в силу различия способов описания систем. Например, закон сохранения четности, или закон сохранения квазиимпульса. Мы не будем сейчас подробнее останавливаться на этих вопросах, поскольку именно им и посвящено данное пособие. Главное – многие следствия существования определенного вида симметрии хорошо *известны*.

Симметрии распределения зарядов и токов и соответствующие электрические и магнитные характеристики.

Пусть система зарядов обладает некоторой симметрией. Спрашивается, какие следствия из этого факта будут иметь место для таких характеристик, как дипольный или квадрупольный моменты ?

Если система зарядов обладает аксиальной симмметрией, то ее электрический дипольный момент $\mathbf{d}$ направлен вдоль оси симметрии, поскольку при *всех* поворотах он будет оставаться на месте. Квадрупольный электрический момент, будучи тензором второго ранга, также должен иметь инвариантный вид относительно вращений вокруг оси симметрии, т.е. соответствующий тензор должен быть диагональным, а между его диагональными компонентами имеют место соотношения (ось 3 совпадает с осью симметрии):

$$Q_{11} = Q_{22}; \quad Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0. \tag{1.1}$$

Таким образом, имеется лишь одна независимая компонента $Q_{33} = Q$, которую и называют квадрупольным моментом.

Если система зарядов обладает сферической симметрией, то дипольный момент $\mathbf{d} = 0$, но при этом и квадрупольный момент также равен нулю, поскольку из требований симметрии следует равенство всех диагональных компонент, а из формулы (1) следует $Q = 0$.

Пусть теперь симметрия более низкая. Например, в молекуле аммиака NH_3 (при неподвижных ядрах) симметрия распределения заряда будет совпадать с симметрией правильной треугольной пирамиды. И хотя симметрия ее ниже, чем аксиальная, дипольный момент будет направлен вдоль высоты пирамиды. Что же касается квадрупольного момента, то имеют место равенства:

$$Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0, \quad Q_{11} = Q_{22} = -\frac{Q_{33}}{2}, \tag{1.2}$$

из которых следует, что квадрупольный момент вновь характеризуется одним числом Q.

В случае молекулы метана CH_4 имеющей (при неподвижных ядрах) форму тетраэдра и, следовательно, его симметрию, имеет место равенство нулю как дипольного, так и квадрупольного моментов:

$$\mathbf{d} = 0, \quad Q = 0.$$

Для равенства нулю дипольного момента требуется весьма "слабенькая" симметрия: всего лишь наличие центра инверсии.

Симметрии и правила отбора.

Остановимся на весьма важном для практики вопросе о возможности испускаяния фотона при переходе атома (молекулы, ядра) из одного состояния в другое.

В электрическом дипольном приближении вероятность этого процесса (отнесенная к единице времени) определяется известной формулой:

$$w = \frac{4}{3}\frac{\omega_{ba}^3}{\hbar c^3}\left|\mathbf{d}_{ab}\right|^2. \tag{1.3}$$

Процесс возможен, если отличен от нуля матричный элемент электрического дипольного момента:

$$\mathbf{d}_{ab} \neq 0. \tag{1.4}$$

В противном случае говорят, что процесс (переход) запрещен. Соотношение (4) накладывает ограничения на комбинирующие состояния "a" и "b". Эти ограничения называют правилами отбора.

Рассмотрим, используя соображения симметрии, некоторые из правил отбора.

а) Правило отбора по четности

Пусть комбинирующие состояния "a" и "b" обладают определенными четностями Π_a и Π_b.

Рассмотрим матричный элемент:

$$\mathbf{d}_{ab} = \langle\psi_a|\widehat{\mathbf{d}}|\psi_b\rangle. \tag{1.5}$$

Совершим в этом скалярном произведении (по сути дела – в интеграле) преобразование инверсии, при котором состояния $|\psi_a\rangle$ и $|\psi_b\rangle$ умножатся на Π_a и Π_b, а оператор дипольного момента $\mathbf{d}$ изменит свой знак:

$$\mathbf{d}_{ab} = \Pi_a\Pi_b(-1)\langle\psi_a|\widehat{\mathbf{d}}|\psi_b\rangle = -\Pi_a\Pi_b\mathbf{d}_{ab}. \tag{1.6}$$

Равенство (6) возможно при отличном от нуля $\mathbf{d}_{ab}$ лишь при условии

$$\Pi_a = -\Pi_b, \tag{1.7}$$

что и есть правило отбора по четности [1].

б) Правило отбора по проекции момента.

Рассмотрим правила отбора для различных проекций дипольного момента. Начнем с d_z. Для этого в интеграле для матричного элемента

$$(\mathbf{d}_z)_{ab} = \langle\psi_a|\widehat{d}_z|\psi_b\rangle \tag{1.8}$$

совершим поворот вокруг оси квантования z на угол γ. Учтем, что при этом волновая функция, отвечающая определенной проекции момента на ось z, умножается на множитель $exp(iM_J\gamma)$, где M_J – квантовое число проекции момента на ось z. Таким образом, имеем:

$$(d_z)_{ab} = \langle\psi_a|\widehat{d}_z|\psi_b\rangle = e^{i((M_J)_b-(M_J)_a)\gamma}\langle\psi_a|\widehat{d}_z|\psi_b\rangle = e^{i((M_J)_b-(M_J)_a)\gamma}(d_z)_{ab}.$$

Откуда (при $(d_z)_{ab} \neq 0$) имеем

$$e^{i((M_J)_b-(M_J)_a)\gamma} = 1; \quad (M_J)_b = (M_J)_a, \quad \text{или} \quad \Delta M_J = 0. \tag{1.9}$$

Для получения правил отбора для "x" и "y" проекций дипольного момента, удобно перейти к комплексным амплитудам (или циркулярным переменным) [2]:

$$\widehat{d}_\pm \equiv \widehat{d}_x \pm i\widehat{d}_y.$$

Действуя аналогично z-проекции, имеем

$$(d_\pm)_{ab} = \langle\psi_a|\widehat{d}_\pm|\psi_b\rangle = e^{i((M_J)_b\pm1-(M_J)_a)\gamma}(d_\pm)_{ab}.$$

Откуда получаем

$$\Delta M_J = \pm 1. \tag{1.10}$$

Чтобы получить правила отбора по модулю момента

$$\Delta J = 0, \pm 1, \tag{1.11}$$

надо было бы рассмотреть повороты относительно других осей. Однако при этом волновые функции ψ_a и ψ_b будут выражаться через

[1] Студенты любят формулировать соотношение (1.9) как то, что "четность не сохраняется", что, конечно, совершенно неверно. В атомных явлениях четность сохраняется: в $E1-$излучении фотон уносит отрицательную четность.

[2] В определении этих амплитуд часто вводится множитель $\pm 1/\sqrt{2}$ и их обозначают как $d_{+1} = -d_+/\sqrt{2}$; $d_{-1} = d_-/\sqrt{2}$.

линейные комбинации функций с другими значениями проекции момента. Эту программу мы осуществим в дальнейшем, что приведет нас к теореме Вигнера-Эккарта и понятию о приведенном матричном элементе.

Связь вырождения с симметрией.

Рассмотрим в качестве первого примера задачу об уровнях энергии и собственных функциях квантовой частицы, движущейся в центральном поле. Как хорошо известно, в этом случае одновременно с энергией измерим орбитальный момент, а уровни энергии вырождены $(2l+1)$-кратно. Какую роль в этом факте играет симметрия? Она позволяет из одной собственной функции ψ_{nlm}, принадлежащей уровню энергии E_{nl} получать все остальные [3]. В этом смысле симметрия трехмерных вращений *ответственна* за $(2l+1)$-кратное вырождение уровней энергии.

Отметим сразу же два очень важных случая, для которых это не имеет места.

1.) Задача об атоме водорода, в которой кратность вырождения энергетического спектра описывается формулой

$$\{\text{ Кратность вырождения уровня } E_n\} = n^2.$$

Мы отвлекаемся от дополнительного двукратного вырождения, обусловленного спином электрона (на самом деле имеет место еще одно удвоение кратности вырождения из-за спина протона).

2.) Задача о трехмерном изотропном осцилляторе. Кратность вырождения уровней энергии в этой задаче описывается формулой

$$\{\text{Кратность вырождения уровня } E_N\} = \frac{(N+1)(N+2)}{2}.$$

В дальнейшем мы обсудим обе эти задачи и покажем, что в обоих случаях имеют место "скрытые" симметрии (O_4 в водороде и SU_3 в трехмерном изотропном осцилляторе), ответственные за "случайное" вырождение.

[3] Напомним, что при данном l квантовое число m пробегает все $2l+1$ целочисленных значения от $-l$ до l.

Другой круг задач, в которых проявляется вырождение, связан с рассмотрением колебаний симметричных систем, например, многоатомных молекул (воды, аммиака, метана).

В молекуле воды все три нормальных колебания простые. Среди нормальных колебаний аммиака имеются двукратные частоты: каждой такой частоте отвечают 2 линейно независимых колебания. Наконец, у молекулы метана встречаются наряду с простым колебанием двукратное и два трехкратных. Особенности этих колебаний полностью обусловлены симметрией систем.

Наконец, обсудим вырождение несколько иного рода. Рассмотрим два нуклона: протон и нейтрон, массы которых близки. Они имеют один и тот же спин $s = 1/2$. Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что с хорошей точностью ядерные взаимодействия двух протонов, двух нейтронов и протона с нейтроном одинаковы. Очевидно, что должна быть некоторая симметрия (но она уже имеет не обычную геометрическую природу), ответственная за эти факты: симметрия, которой обладают ядерные взаимодействия и которая в состоянии перевести протон в нейтрон и обратно.

Другое вырождение, подобное обсужденному, демонстрируют $\pi^{\pm}$ и π^0-мезоны, массы которых близки (140 и 135 MeV), хотя и в меньшей степени, чем в случае протона и нейтрона. Одинаковыми оказываются также и взаимодействия пионов (так называют $\pi^{\pm}$ и π^0-мезоны), что проявляется в сечениях рассеяния пионов на нуклонах.

Мы убедимся, что симметрия, ответственная за это вырождение та же, что и в случае нуклонов. Это так называемая симметрия SU_2. Хотелось бы подчеркнуть, что эта симметрия – приближенная, или, как принято говорить, – нарушенная, причем нарушенная электромагнитным взаимодействием.

Еще более нарушенной представляется симметрия, ответственная за квазивырождение, состоящее в том, что достаточно близкими оказываются массы нуклонов (p и n), Λ^0-гиперона, трех $\Sigma^+, \Sigma^-, \Sigma^0$-гиперонов и двух Ξ^-, Ξ^0-гиперонов. Все эти восемь частиц имеют один и тот же спин $s = 1/2$. Симметрия (весьма нарушенная), объединяющая эти восемь частиц (октет барионов), более высокая, чем SU_2, и представляет собой SU_3 (опять-таки не геометрическую в

обычном понимании).

1.2 Понятие группы преобразований и примеры простейших групп симметрии

Перейдем к обсуждению очень важных для дальнейшего понятий. Их три:

1. группа;
2. представление группы;
3. приводимость (и неприводимость) представлений группы.

Этот параграф мы начнем с обсуждения первого понятия.

Определение.
Группой называется совокупность (множество) элементов (преобразований), для которых установлено понятие произведения, которое ставит в соответствие двум элементам этой совокупности некоторый третий, принадлежащий этой же совокупности. Иными словами: если элементы A_1 и A_2 из множества G: $A_1, A_2 \in G$, то для них определено правило умножения такое, что $A_1 A_2 = A_3 \in G$. Заметим, что, вообще говоря, $A_2 A_1 \neq A_3$, т.е. элементы группы между собой могут не коммутировать.

При этом должны выполняться три свойства:

1. произведение элементов ассоциативно, т.е. пусть $A_1, A_2, A_3 \in G$, тогда $(A_1 A_2) A_3 = A_1 (A_2 A_3) \in G$;
2. существует элемент $E \in G$ такой, что для любого $A \in G$ выполняется $AE = EA = A \in G$. Такой элемент называется единичным, он коммутирует со всеми элементами группы;
3. для любого элемента $A \in G$ всегда существует $A^{-1} \in G$ такой, что $AA^{-1} = A^{-1}A = E$. Этот элемент называется обратным.

Рассмотрим сразу же несколько примеров групп симметрии.

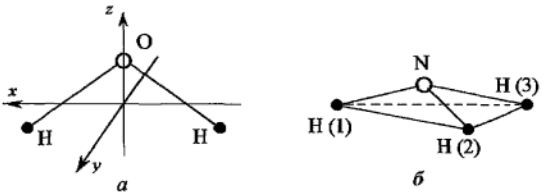


Рисунок 1.1: Равновесная конфигурация: а) молекулы воды, б) молекулы аммиака.

а) Группа симметрии молекулы воды H_2O.

Из опытных данных следует, что равновесная конфигурация (при неподвижных ядрах) молекулы H_2O имеет вид равнобедренного треугольника (см. рис. 1*а*)

Преобразования симметрии этой молекулы удобно изображать матрицами, описывающими соответствующие преобразования координат ядер. Имеем:
тождественное (единичное) преобразование

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отражение "A" в плоскости молекулы

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отражение "B" в плоскости, перпендикулрной плоскости молекулы

$$B = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Поворот "C" вокруг высоты треугольника (оси z)

$$C = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Поскольку все 4 матрицы диагональны, все элементы E, A, B, C между собой коммутируют. Без труда установим правила умножения:

$$A^2 = B^2 = C^2 = E; \quad AB = BA = C; \quad AC = CA = B; \quad BC = CB = A \tag{1.12}$$

Таким образом, при всевозможных перемножениях мы не выходим за пределы нашей совокупности. Отметим, что ассоциативность умножения обеспечивается тем, что это есть известное свойство умножения матриц:

$$(ABC)_{ik} = \sum_j \sum_l A_{ij} B_{jl} C_{lk} =$$

$$\sum_l \left(\sum_j A_{ij} B_{jl} \right) C_{lk} = \{(AB)C\}_{ik} = \sum_j A_{ij} \left(\sum_l B_{jl} C_{lk} \right) = \{A(BC)\}_{ik}.$$

Имеется тождественное преобразование (единичный элемент). Наконец, у каждого элемента этой совокупности есть обратный:

$$A^{-1} = A; \quad B^{-1} = B; \quad C^{-1} = C.$$

Таким образом, совокупность элементов преобразований симметрии E, A, B, C образует группу. Часто абстрактную группу четырех элементов с таблицей умножения (Д) называют группой Клейна.

б) Группа симметрии молекулы аммиака NH_3.

Если перенумеровать вершины основания пирамиды (см. рис. 1б), то при каждом преобразовании симметрии будет иметь место некоторая перестановка номеров 1, 2, 3. Поскольку полное число перестановок трех чисел равно $3! = 6$, множество преобразований симметрии молекулы NH_3 содержит 6 элементов. С геометрической точки зрения преобразования симметрии содержат два поворота (на 120° и 240°) и три отражения. У каждого элемента есть обратный. Действительно, отражение, примененное дважды, дает тождественный элемент, а обратный элемент к отражению есть это же отражение. Обратный к повороту на 120° есть поворот на 240° (и наоборот). Можно убедиться, что всевозможные комбинации из этих

шести элементов не выводят нас за пределы совокупности, т.е. она представляет группу.

в) Группа симметрии молекулы метана CH_4.

Равновесная конфигурация этой молекулы имеет форму тетраэдра, в вершинах которого находятся ядра четырех атомов водорода. Если их перенумеровать, то каждому геометрическому преобразованию симметрии молекулы CH_4 будет соответствовать некоторая перестановка из четырех индексов. Таким образом полное число элементов преобразований симметрии молекулы метана равно $4! = 24$. Предлагаем убедиться читателям самостоятельно, что совокупность таких элементов преобразований симметрии также представляет группу.

г) Группа вращений трехмерного пространства.

Такой симметрией обладает квантовомеханическая задача о движении частицы в центральном поле.

1.3 Представление группы

Перейдем к обсуждению понятия, которое без преувеличения может быть названо центральным. Речь идет о представлении группы. Мы уже подошли к этому понятию, когда обсуждали, что произойдет с волновыми функциями ψ_{nlm} при поворотах относительно осей x и y, а именно, что они будут выражаться в виде линейных комбинаций этих же функций.

Имея это в виду, рассмотрим более общий случай. Пусть решается задача

$$\widehat{H}\psi = E\psi, \tag{1.13}$$

где гамильтониан $\widehat{H}$ инвариантен относительно преобразований из некоторой группы G. Пусть E_n – некоторое вырожденное собственное значение энергии, которому соответствует N линейно независимых собственных функций $\psi_{n,\alpha}$:

$$\widehat{H}\psi_{n,\alpha} = E_n\psi_{n,\alpha}; \quad \alpha = 1, 2, \ldots N. \tag{1.14}$$

Будем считать,что $\psi_{n,\alpha}$ ортонормированы

$$\langle\psi_{n,\alpha}|\psi_{n,\beta}\rangle = \delta_{\alpha,\beta}.$$

Для упрощения записи опустим фиксированный индекс n: $\psi_{n,\alpha} \equiv \psi_\alpha$.

Рассмотрим некоторое преобразование симметрии G. При соответствующем преобразовании координат волновая функция ψ изменит свой вид, т.е. перейдет в *другую* функцию ψ'. Запишем это так:

$$\psi' = \widehat{G}\psi. \tag{1.15}$$

Для прояснения этого вопроса целесообразно рассмотреть два примера.

а) Пусть преобразование симметрии есть трансляция: $x \to x + a$. Тогда

$$\psi'(x) = \psi(x + a) \equiv exp(a\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}})\psi(x). \tag{1.16}$$

Обозначим трансляцию символом $T(a)$. Для оператора трансляции имеем:

$$\widehat{T}(\mathbf{a}) = e^{\mathbf{a}\nabla} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{ap}}. \tag{1.17}$$

б) Пространственный поворот. Рассмотрим поворот относительно оси z на угол γ. Ему отвечает "трансляция" по углу φ: $\varphi \to \varphi + \gamma$.

Обозначая соответствующую операцию через $R_z(\gamma)$, имеем

$$\widehat{R}_z(\gamma) = e^{\gamma\frac{\partial}{\partial\varphi}} = e^{\frac{i}{\hbar}\gamma\widehat{L}_z}. \tag{1.18}$$

Если совершается более общий поворот, характеризуемый вектором $\vec{\omega}$, формулу (я) можно обощить:

$$\widehat{R}(\vec{\omega}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\omega}\widehat{\mathbf{L}}}. \tag{1.19}$$

Следует отметить унитарность этих операторов, что, впрочем, естественно, поскольку при рассматриваемых преобразованиях остается неизменным скалярное произведение любых двух функций φ и χ:

$$\langle\varphi|\chi\rangle \equiv \int\int\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x,y,z)\chi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z.1$$

Итак, применение преобразования симметрии к некоторой собственной функции оператора $\widehat{H}$ ψ_α переводит ее в новую

$$\psi_\alpha \to \widehat{G}\psi_\alpha.$$

С другой стороны, применяя это же преобразование симметрии к стационарному уравнению Шредингера (13) и учитывая инвариантность гамильтониана относительно этого преобразования, имеем:

$$\widehat{H}(\widehat{G}\psi_\alpha) = E_n(\widehat{G}\psi_\alpha),$$

т.е. $\widehat{G}\psi_\alpha$ есть собственная функция, соответствующая тому же собственному значению энергии E_n. Поэтому функция $\widehat{G}\psi_\alpha$ должна выражаться в виде линейной комбинации всех собственных функций, соответствующих этому же собственному значению энергии. Очевидно, что коэффициенты в этой линейной комбинации должны зависеть от вида преобразования симметрии G. Таким образом:

$$\psi_\alpha \to \widehat{G}\psi_\alpha = \sum_\beta A_{\beta\alpha}(G)\psi_\beta. \tag{1.20}$$

Совершим последовательно два преобразования симметрии, сначала G_1, а затем G_2:

$$\psi_\alpha \to \widehat{G}_2\widehat{G}_1\psi_\alpha = \widehat{G}_2\left[\sum_\beta A_{\beta\alpha}(G_1)\psi_\beta\right] \sum_\beta A_{\beta\alpha}(G_1)\widehat{G}_2\psi_\beta =$$

$$= \sum_\beta A_{\beta\alpha}(G_1) \sum_\gamma A_{\gamma\beta}(G_2)\psi_\gamma = \sum_\gamma \sum_\beta A_{\gamma\beta}(G_2)A_{\beta\alpha}(G_1)\psi_\gamma =$$

$$= \sum_\gamma \left[\sum_\beta A_{\gamma\beta}(G_2)A_{\beta\alpha}(G_1)\right]\psi_\gamma.$$

С другой стороны, если произведение элементов групп $G_2G_1 = G_3$ и

$$\psi_\alpha \to \widehat{G}_3\psi_\alpha = \sum_\gamma A_{\gamma\alpha}(G_3)\psi_\gamma.$$

Сравнивая с предыдущей формулой, имеем:

$$A_{\gamma\alpha}(G_3) = A_{\gamma\alpha}(G_2G_1) = \sum_\gamma A_{\gamma\beta}(G_2)A_{\beta\alpha}(G_1). \tag{1.21}$$

Таким образом, матрица $||A(G_2G_1)||$, отвечающая произведению двух элементов группы G_2G_1, равна произведению матриц, отвечающих элементам G_2 и G_1,:

$$||A(G_2G_1)|| = ||A(G_2)|| \cdot ||A(G_1)||. \tag{1.22}$$

Нетрудно убедиться, что единичному элементу E (не путать с энергией!), отвечает единичная матрица $A_{\beta\alpha}(E) = \delta_{\beta\alpha}$, и что обратному элементу G^{-1} – обратная матрица:

$$||A(G^{-1})|| = ||A(G)||^{-1}. \tag{1.23}$$

Будем говорить, что *задано представление группы*, если каждому элементу группы G ставится в соответствие матрица $||A(G)||$. Причем это соответствие таково, что произведению двух элементов группы G_2 и G_1, отвечает произведение соответствующих матриц.

Проиллюстрируем сказанное примером. Пусть $\mathcal{G}$ есть группа вращений трехмерного пространства O_3. Некоторый элемент группы вращений может быть изображен матрицей преобразования координат:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 3\times 3 & & \\ a_{31} & & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{1.24}$$

Рассмотрим, как будут вести себя при вращениях компоненты некоторого вектора A_x, A_Y, A_z. По определению вектора его компоненты преобразуются по тем же законам, что и компоненты радиус-вектора, т.е. с помощью той же матрицы 3x3. Мы вправе рассматривать эти матрицы как *некоторое трехмерное представление*, поскольку выполнены все требования, предъявляемые к матрицам представления.

Рассмотрим теперь компоненты некоторого тензора второго ранга T_{ik}. Значения девяти компонент этого тензора в новой системе отсчета будет выражаться в виде линейных комбинаций исходных значений T_{ik} :

$$\begin{pmatrix} T'_{11} \\ T'_{12} \\ T'_{13} \\ T'_{21} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & 9\times 9 & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{12} \\ T_{13} \\ T_{21} \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{1.25}$$

Мы вправе набор таких матриц 9x9 считать некоторым представлением нашей группы O_3, поскольку произведению двух поворотов

группы отвечает произведение соответствующих матриц 9x9, причем тождественному преобразованию E соответствует единичная матрица, а обратному преобразованию G^{-1} соответствует обратная матрица 9x9.

1.4 Приводимые и неприводимые представления

Вернемся к представлению, которое было порождено собственными функциями $\psi_{n,\alpha}$. Мы могли бы в качестве собственных функций выбрать другие $\tilde{\psi}_{n,\alpha}$, выражающиеся в виде линейных комбинаций исходных. Если коэффициенты этих линейных комбинаций считать матричными элементами некоторого оператора $\widehat{S}$, то этот оператор будет унитарным, если мы потребуем ортонормированности $\tilde{\psi}_{n,\alpha}$:

$$\langle \tilde{\psi}_{n,\alpha} | \tilde{\psi}_{n,\beta} \rangle = \delta_{\alpha,\beta},$$

причем $\tilde{\psi}_{n,\alpha} = \widehat{S}\psi_{n,\alpha}$.

Матрицы представления, порождаемого "новыми" функциями, будут иметь вид

$$\tilde{A}(G) = S^{-1}A(G)S.$$

Такие представления будем называть *эквивалентными.*

Пусть в каком-то базисе *все* матрицы $\tilde{A}(G)$ имеют блочный вид:

$$||\tilde{A}(G)|| = \begin{pmatrix} \boxed{p \times p} & 0 \\ 0 & \boxed{q \times q} \end{pmatrix}, \quad p + q = N. \tag{1.26}$$

Это означает, что в соответствующем базисе $\tilde{\psi}_{n,\alpha}$, $(1 \leq \alpha \leq N)$, первые p функций $\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \ldots \tilde{\psi}_p$ при всех преобразованиях нашей группы $\mathcal{G}$ выражаются *только через эти функции*, тогда как оставшиеся $q = N - p$ функций $\tilde{\psi}_{p+1}, \tilde{\psi}_{p+2}, \ldots \tilde{\psi}_N$ также выражаются только через себя. Можно сказать, что при этом наше представление распадается на два представления меньшей размерности.

Если вышесказанное имеет место, исходное представление *называется приводимым.*

Проиллюстрируем понятие приводимости на примере девятимерного тензорного представления. Если от исходных 9 компонент T_{ik} мы перейдем к 6 компонентам

$$S_{ik} = \frac{1}{2}(T_{ik} + T_{ki})$$

симметричного тензора и трем компонентам

$$A_{ik} = \frac{1}{2}(T_{ik} - T_{ki})$$

антисимметричного тензора и учтем, что при вращениях трехмерного пространства компоненты симметричного и антисимметричного тензоров преобразуются независимо друг от друга, присваивая в новом базисе индексы 1, 2,... 6 компонентам симметричного тензора, а индексы 7,8,9 – компонентам антисимметричного тензора, имеем блочные матрицы вида (26), отвечающие *произвольному* повороту, где $p = 6$, $q = 3$.

Учитывая также, что сумма диагональных элементов тензора есть инвариант относительно произвольного поворота, можно перейти от компонент S_{ik} к "новым" компонентам:

$$C = \frac{1}{3}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) \quad \text{и} \quad S'_{ik} = S_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}S_{ll}.$$

В этом базисе (присваивая индексы 1 - 5 компонентам S'_{ik}, индекс 6 – инварианту C, а остальные – вновь антисимметричному тензору) *все* матрицы имеют вид

$$\|\tilde{A}(G)\| = \begin{pmatrix} \boxed{5\times 5} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{\cdot} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{3\times 3} \end{pmatrix}. \qquad (1.27)$$

Тем самым исходное девятимерное тензорное представление разбилось (привелось) на три: одномерное, трехмерное и пятимерное. Остается вопрос: а нельзя ли провести дальнейшее приведение? Как мы узнаем, дальнейшее приведение *невозможно.*

Если никаким изменением базиса *нельзя осуществить приведение* представления, то его называют *неприводимым.*

Важность неприводимых представлений состоит в том, что они могут быть *перечислены.*

Упражнение.
Доказать, что при преобразовании симметрии сохраняется скалярное произведение:

$$(\psi, \varphi) = \int \psi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} = (P(R)\psi, P(R)\varphi).$$

ГЛАВА 2

ПРОСТЕЙШИЕ КОНЕЧНЫЕ И НЕПРЕРЫВНЫЕ ГРУППЫ И ИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

2.1 Некоторые абелевы группы и их представления

а). Рассмотрим множество, состоящее всего из двух элементов: единичного E и элемента I такого, что $I^2 = E$ (преобразования инверсии). Легко видеть, что это множество элементов – простейшая абелева группа: так называемая группа инверсии.

Рассмотрим некоторые возможные унитарные представления этой группы, т.е. поставим в соответствие *каждому* элементу нашей группы некоторую унитарную матрицу, причем таким образом, чтобы единичному элементу *обязательно* соответствовала единичная матрица:

$$E \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

Элементу I можно поставить в соответствие произвольную унитар-

ную матрицу

$$I \quad \longrightarrow A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ an1 & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix},$$

которую всегда можно привести к диагональному виду:

$$I \quad \longrightarrow \widetilde{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_n \end{pmatrix}.$$

Поскольку для элементов группы выполняется правило умножения $I^2 = E$, оно же должно выполняться и для матриц *любого* представления, т.е.

$$\widetilde{A}^2 = \begin{pmatrix} a_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_n^2 \end{pmatrix} = E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \qquad (2.1)$$

Из ~~уравнения (1)~~ сразу ~~получаем~~,

$$a_k^2 = 1 \quad \text{и} \quad a_k = \pm 1. \qquad (2.2)$$

Таким образом [illegible] инверсии имеет *два* сорта представлений. Этот результат запишем в виде таблицы 1, глубокий смысл которой станет понятен несколько позже, а пока, только будем считать, что *так удобно.*

Таблица 1

	E	I
I	1	1
II	1	-1

Таблица 2

	E	$A\,(A^2 = E)$
I	1	1
II	1	-1

Если мы теперь рассмотрим группу пространственных преобразований, состоящую только из отражений в некоторой плоскости (E

и σ; $\sigma^2 = E$),то получим для нее *тот же* результат. Совершенно аналогичный результат получится и для другой группы пространственных преобразований: поворотов на угол 180° (E, C_2; $C_2^2 = E$), а также для группы перестановок двух элементов. Иными словами, для *любой* группы, состоящей из двух элементов.

Определение.
Группы, между элементами которых можно установить взаимно однозначное соответствие, называются изоморфными.

Представления изоморфных групп одинаковы. Как видим, рассмотренные выше четыре группы изоморфны, имеют одинаковые *неприводимые* представления, записанные в виде таблицы 2.

b). Группа Клейна содержит 4 элемента E, A, B, C. Для элементов группы установлен закон умножения:

$$A^2 = B^2 = C^2 = E;\ AB = C\ldots BA = C\ \ldots$$

Упражнение.
Показать, что группа C_{2v} изоморфна группе Клейна.

Легко видеть, что группа Клейна абелева. Рассмотрим ее унитарное представление. Поскольку все элементы группы между собой коммутируют, должны комутировать между собой и матрицы представления, из чего следует, что все они могут быть *одновременно* приведены к диагональному виду:

$$E \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & \ldots \\ 0 & 1 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad A \longrightarrow \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \ldots \\ 0 & a_2 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

$$B \longrightarrow \begin{pmatrix} b_1 & 0 & \ldots \\ 0 & b_2 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad C \longrightarrow \begin{pmatrix} c_1 & 0 & \ldots \\ 0 & c_2 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \qquad (2.3)$$

Используя групповой закон умножения и определение представления (3), имеем соотношения для элементов матриц представления:

$$a_k^2 = 1,\ b_l^2 = 1,\ c_m^2 = 1,\ a_k b_k = c_k, \ldots \qquad (2.4)$$

Упражнение.
Показать, что имеется всего четыре различных способа выбора элементов матриц представления, которые и соответствуют четырем различным представлениям группы Клейна, которые можно представить как и для группы инверсии в виде таблицы:

Таблица 3

	E	A	B	C
I	1	1	1	1
II	1	1	-1	-1
III	1	-1	-1	1
VI	1	-1	1	-1

Упражнения.

1. Показать, что для группы из трех элементов E, A, B обязательно имеет место следующий закон умножения:

$$AB = E,\ A^2 = B,\ B^2 = A. \tag{2.5}$$

Откуда получается

$$A^3 = E,\ B^3 = E.$$

Эта группа изоморфна группе C_3 пространственных поворотов на угол $2\pi/3$ относительно некоторой оси.

2. Показать, что для группы C_3 имеется три различных представления, которые можно записать в виде таблицы 4.

Таблица 4

	E	A	$A^2 = B$
I	1	1	1
II	1	$\exp(2\pi i/3)$	$\exp(4\pi i/3)$
III	1	$\exp(4\pi i/3)$	$\exp(2\pi i/3)$

Таблица 5

	E	A	A^2	A^3
I	1	1	1	1
II	1	i	-1	$-i$
III	1	-1	1	-1
IV	1	$-i$	-1	i

3. Показать, что группа C_4 пространственных поворотов на угол $\pi/2$ состоит из четырех элементов

$$E,\ A,\ A^2,\ A^3;\quad A^4 = E.$$

4. Показать, что группа C_4 имеет четыре различных представления, которые можно записать в виде таблицы 5.

Замечание.
Число различных неприводимых представлений для всех рассмотренных (абелевых) групп равно числу элементов g *каждой* группы. Это число g принято называть *порядком группы.*

2.2 Неабелева группа C_{3v} и ее неприводимые представления

Как мы видели в I главе, C_{3v} есть группа преобразований симметрии молекулы аммиака, имеющей вид правильной треугольной пирамиды (см., рис. 1.1б). Рассмотрим преобразования симметрии молекулы аммиака, чтобы определить элементы группы C_{3v}.

Во-первых, всегда есть тождественное преобразование, представляющее единичный элемент E. Повороты вокруг высоты на углы 120° и 240° переводят пирамиду саму в себя и представляют соответственно элементы C_3 и C_3^2. Других поворотов, переводящих пирамиду саму в себя больше нет, но есть отражения в плоскостях, проходящих через высоту пирамиды и середину одного из ребер основания. Они представляют три других элемента, которые обозначим σ_v, σ_v', σ_v''.

Легко видеть, что других преобразований симметрии нет. Это можно селать простым перебором всех возможных поворотов и отрпжений и их комбинаций (произведений). Мы же проверим это следующим образом.

Перенумеруем вершины основания пирамиды 1, 2 и 3 (см., рис. 1.1б). Очевидно, что каждому из рассмотренных выше геометрических преобразований соответствует некоторая перестановка цифр 1, 2 и 3. Число же различных перестановок трех чисел равно 3! =6, что и соответствует числу перечисленных выше элементов. Повороты на 120° и 240° соответствуют так называемым циклическим перестановкам, а отражения – транспозициям, при которых меняются местами лишь два числа.

Таким образом, мы видим, что группа C_{3v} изоморфна группе перестановок трех чисел.

Нетрудно видеть, что рассматриваемая группа неабелева. Действительно, рассмотрим, например, два отражения σ_1 (в плоскости, проходящей через вершину с номером 1) и σ_2 (через вершину 2). Получаем $\sigma_1\sigma_2 = C_3$, а $\sigma_2\sigma_1 = C_3^{-1} = C_3^2$, или, что то же $\sigma_n C_3 = C_3^{-1}\sigma_n$, где $n = 1, 2, 3$.

Поскольку элементы группы некоммутативны, теперь уже нельзя построить представления таким же способом, как мы это делали для абелевых групп в предыдущем параграфе. Поступим следующим образом. Рассмотрим сперва вместо группы C_{3v} представления изоморфной ей группы перестановок S_3 трех взаимно перпендикулярных векторов $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Каждую перестановку этих ортов можно описать вполне определенной матрицей. Так, тождественному преобразованию – единичному элементу E соответствует единичная матрица 3×3. Транспозиции (или отражения) описывают матрицы

$$\sigma_1 \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{2.6}$$

а поворотам (циклическим перестановкам) –

$$C_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad C_3^{-1} = C_3^2 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.7}$$

Покажем теперь, что записанные матрицы представления (6) и (7) можно привести к "квазидиагональному" виду, т.е. полученное представление *приводимо*. Поскольку мы изначально для построения представлений группы C_{3v} выбрали геометрический подход, процедуру приведения также проведем, используя геометрические представления.

Перейдем к новому базису:

$$\tilde{\mathbf{e}}_1 = \frac{\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3}{\sqrt{3}}, \quad \tilde{\mathbf{e}}_2 = \frac{\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2}{\sqrt{2}}, \quad \tilde{\mathbf{e}}_3 = \frac{\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - 2\mathbf{e}_3}{\sqrt{6}}. \tag{2.8}$$

Поскольку матрицы (6) и (7) унитарны и вектор $\tilde{\mathbf{e}}_1$ переводится в себя при всех перестановках, двумерное подпространство R_2, натянутое на вектора $\tilde{\mathbf{e}}_2$ и $\tilde{\mathbf{e}}_3$ также будет переводиться в себя. Таким образом, в базисе (8) все матрицы нашего представления будут иметь вид:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \boxed{\cdot} \end{pmatrix}. \tag{2.9}$$

Наиболее просто находятся матрицы, отвечающие элементам E и σ_3:

$$E \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.10}$$

Упражнение.
Получить в базисе (8) вид матриц, соответствующих преобразованиям σ_1, σ_2, C_3 и C_3^2 и убедиться, что они имеют вид (9).

Очевидно, в новом базисе вектора $\tilde{\mathbf{e}}_2$ и $\tilde{\mathbf{e}}_3$ можно выбрать по-другому, лишь бы они были ортогональны между собой и вектору $\tilde{\mathbf{e}}_1$. При этом матрицы представления имели бы другой вид, однако форма их по-прежнему осталась бы как у матрицы Г.

Итак, выбор матриц представления неоднозначен, как видим, он зависит от выбора исходного базиса представления. Однако это не будет представлять неудобства, если мы найдем инвариант относительно произвола в выборе базиса. Этот инвариант нам хорошо известен из линейной алгебры: это след (шпур) матрицы. В теории представлений групп его называют *характером* и обозначают греческой буквой χ.

Нетрудно получить характеры всех шести элементов группы в исходном трехмерном представлении:

$$\begin{aligned} &\chi_{\text{трехмер}}(E) = 3, && \chi_{\text{трехмер}}(\sigma_1) = 1, \\ &\chi_{\text{трехмер}}(\sigma_2) = 1, && \chi_{\text{трехмер}}(\sigma_3) = 1, \\ &\chi_{\text{трехмер}}(C_3) = 0, && \chi_{\text{трехмер}}(C_3^2) = 0. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Совпадения характеров не случайны и мы вскоре поймем почему. А пока получим характеры двумерного представления $\chi_{\text{двумер}}(G)$. За-

метим, что имеет место очевидное соотношение

$$\chi_{\text{трехмер}}(G) = 1 + \chi_{\text{двумер}}(G), \tag{2.12}$$

из которого получаем

$$\chi_{\text{двумер}}(E) = 3, \quad \chi_{\text{двумер}}(\sigma_1) = \chi_{\text{двумер}}(\sigma_2) = \chi_{\text{двумер}}(\sigma_3) = 0,$$
$$\chi_{\text{двумер}}(C_3) = \chi_{\text{двумер}}(C_3^2) = -1. \tag{2.13}$$

Покажем теперь, что полученное двумерное представление неприводимо, т.е. в нашем случае нельзя одновременно диагонализовать *все* матрицы 2×2. Для этого рассмотрим прежде всего, какими *одномерными* представлениями обладает рассматриваемая группа $C_{3v}\,(S_3)$. Обозначим соответствующее элементу G число как $\chi_{\text{одномер}}(G)$. Произведению двух элементов группы должно отвечать произведение этих чисел:

$$\chi_{\text{одномер}}(G_1 G_2) = \chi_{\text{одномер}}(G_1) \cdot \chi_{\text{одномер}}(G_2). \tag{2.14}$$

Очевидно, что $\chi_{\text{одномер}}(E) = 1$.

Далее, в силу того, что $\sigma_n^2 = E$, получаем $\chi_{1-\text{мер}}(\sigma) = \pm 1$.

Поскольку имеют место соотношения

$$\sigma_2 \sigma_1 \sigma_2 = \sigma_3; \quad \sigma_3 \sigma_1 \sigma_3 = \sigma_2, \tag{2.15}$$

легко получаем $\chi_{\text{одномер}}(\sigma_1) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_2) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_3)$.

Таким образом для одномерных представлений группы $C_{3v}\,(S_3)$ имеем два случая:

1. Симметричное (или тождественное, или единичное) представление:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{одномер}}(\sigma_1) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_2) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_3) &= 1; \\ \chi_{\text{одномер}}(C_3) = \chi_{\text{одномер}}(C_3^2) &= 1. \end{aligned} \tag{2.16}$$

2. Антисимметричное представление:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{одномер}}(\sigma_1) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_2) = \chi_{\text{одномер}}(\sigma_3) &= -1; \\ \chi_{\text{одномер}}(C_3) = \chi_{\text{одномер}}(C_3^2) &= 1. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Упражнения.

1. Получить соотношение (15).

2. Объяснить, почему для одномерного представления $\chi_{\text{одномер}}(C_3) = \chi_{\text{одномер}}(C_3^2) = 1$.

Итак, если бы двумерное представление было бы приводимо, оно *обязательно должно было бы* распасться на два одномерных. Имеются три возможности:

1. Оба представления симметричны.

2. Оба представления антисимметричны.

3. Одно представление симметрично, а другое – антисимметрично.

Поскольку *всегда* $\chi_{\text{одномер}}(C_3) = 1$, а $\chi_{\text{двумер}}(C_3) = -1$, видим, что получить необходимое значение $\chi_{\text{двумер}}(C_3) = -1$ в случае приводимости двумерного представления не удастся. Таким образом двумерное представление *неприводимо*.

Представим теперь полученные результаты в виде таблицы 6, смысл чисел в которой теперь совершенно понятен: это характеры (инварианты!) представлений. Соответственно, эти таблицы и называются *таблицами характеров*.

Таблица 6.

	E	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	C_3, C_3^2
I (симм)	1	1	1
II (антисимм)	1	-1	1
III (двумер)	2	0	-1

Однако пока для нас остается открытым вопрос: все ли неприводимые представления группы $C_{3v}\,(S_3)$ найдены.

2.3 Группа двумерных вращений и ее неприводимые представления

Рассмотрим совокупность всех поворотов относительно оси z в плоскости xy. При этом компоненты радиус-вектора преобразуются как (см., рис 2.1):

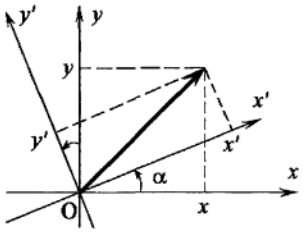


Рисунок 2.1:

$$\begin{aligned} x' &= x\cos\alpha + y\sin\alpha, \\ y' &= -x\sin\alpha + y\cos\alpha. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Обозначим это преобразование символом $R(\alpha)$. Имеем:

$$R(\alpha)\cdot R(\beta) = R(\beta)\cdot R(\alpha) = R(\alpha+\beta). \tag{2.19}$$

Таким образом совокупность всех поворотов образует группу, причем абелеву, которую обычно обозначают O_2^+ или SO_2. Рассмотрим некоторое унитарное представление этой группы. Это означает, что каждому повороту $R(\alpha)$ соответствует некоторая унитарная матрица $||A(\alpha)||$:

$$R(\alpha) \longrightarrow ||A(\alpha)||.$$

Далее поступаем так же, как мы это делали для других абелевых групп: приводим все матрицы (при всех α) одновременно к диагональному виду:

$$||\widetilde{A}(\alpha)|| = \begin{pmatrix} a_1(\alpha) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_1(\alpha) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & N(\alpha) \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

Поскольку $||\widetilde{A}(\alpha+\beta)|| = ||\widetilde{A}(\alpha)||\cdot||\widetilde{A}(\beta)||$, имеем:

$$a_k(\alpha)a_k(\beta) = a_k(\alpha+\beta). \tag{2.21}$$

Решение уравнения (21) есть экспонента: $a_k(\alpha) = e^{\lambda\alpha}$.

Поскольку поворот на угол 2π есть тождественное преобразование $R(2\pi) = E$, получаем $\lambda = im$, где m – любое целое число:

$$a_k(\alpha) = e^{im\alpha}; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{2.22}$$

Вводя для характера одномерного представления уже знакомое нам обозначение, имеем:

$$\chi_m(\alpha) = e^{im\alpha}. \tag{2.23}$$

Здесь число m – индекс одномерного (неприводимого) представления группы SO_2 (магнитное квантовое число !).

2.4 Соотношения ортогональности и нормировки

Если внимательно посмотреть на таблицы характеров представлений (см., Табл. 2 – 6), можно заметить, что для характеров различных представлений имеют место следующие соотношения:

$$\sum_G \chi^*_\alpha(G)\chi_\beta(G) = g\delta_{\alpha\beta}, \tag{2.24}$$

где $\chi_\alpha(G)$ – характер представления, отвечающего элементу G рассматриваемой группы, g – порядок (число элементов) группы, а α – индекс, нумерующий данное представление.

Аналогичное соотношение имеет место и для группы SO_2, однако теперь следует заменить суммирование по элементам G интегрированием по непрерывной переменной α (как это принято говорить в теории непрерывных групп – выполнить интегрирование по группе):

$$\int_0^{2\pi} \chi^*_m(\alpha)\chi_{m'}(\alpha)\mathrm{d}\alpha = 2\pi\delta_{m,m'}. \tag{2.25}$$

Рассмотренные в этой главе простые примеры позволили нам выявить весьма интересные особенности и закономерности представлений. Для того, чтобы понять важность и общность этих выводов необходимо перейти к более строгому изложению теории представлений групп.

Г Л А В А 3

Л Е М М А Ш У Р А . С О О Т Н О Ш Е Н И Я О Р Т О Н О Р М И Р О В А Н Н О С Т И . Т Е О Р Е М А Б Е Р Н С А Й Д А

3.1 Критерий неприводимости представления (лемма Шура)

Докажем, что если задано некоторое неприводимое представление группы $\mathcal{G}$, задаваемое матрицами $A(G)$, т.е. каждому элементу группы G ставится в соответствие матрица $A(G)$:

$$G \longrightarrow \|A(G)\| = \boxed{N \times N},$$

то матрица C, коммутирующая со всеми матрицами $A(G)$:

$$A(G)C = CA(G) \quad \text{при всех} \quad \mathcal{G}$$

кратна единичной:

$$C = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \lambda & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Заметим, что единичная (или кратная ей) матрица коммутирует с *любой* матрицей.

Доказательство.

Допустим противное: пусть $C \neq \lambda E$ и

$$A(G)C = CA(G) \tag{3.1}$$

при всех G. Покажем, что без ограничения общности матрицу C можно считать эрмитовой. Для этого покажем, что матрица C^+ также коммутирует со всеми матрицами нашего представления.

Проделаем эрмитовское сопряжение равенства (1):

$$C^+A^+(G) = A^+(G)C^+ \quad \text{при всех} \quad G$$

Имея в виду, что $A(G)$ – унитарная матрица, с одной стороны, и матрица представления, с другой, получаем:

$$A^+(G) = \underbrace{A^{-1}(G)}_{\substack{\text{свойство} \\ \text{унитарности}}} = \underbrace{A(G^{-1})}_{\substack{\text{свойство} \\ \text{представления}}} . \tag{3.2}$$

Итак,

$$C^+A(G^{-1}) = A^+(G^{-1})C^+ \quad \text{при всех} \quad G. \tag{3.3}$$

Покажем теперь, что G^{-1} пробежит все элементы группы (может быть только в другом порядке). [1]

Действительно, G^{-1} принимает g "значений" (g – порядок группы), но надо исключить возможность того, что среди этих значений есть одинаковые. Пусть

$$G_1^{-1} = G_2^{-1}.$$

Умножая на G_1, имеем

$$E = G_1G_2^{-1}$$

и следовательно $G_2 = G_1$, но это равенство мы исключаем, когда говорим, что G пробегает все значения (по одному разу каждое).

Упражнение.

[1] В группе Клейна G^{-1} пробегает те же значения, что и G. В группе C_{3v} такое совпадение имеет место только для отражений.

Доказать, что элементы G^{-1} пробегают все значения элементов группы и среди них нет одинаковых.

Доказательство проводить от противного.

Таким образом, соотношение (3) можно записать так:

$$C^+A(G) = A^+(G)C^+ \quad \text{при всех} \quad G. \tag{3.4}$$

Складывая и вычитая выражения (3) и (4), получаем, что эрмитовские матрицы

$$C^+ + C \qquad \text{и} \quad (C^+ - C)/i$$

коммутируют со всеми матрицами нашего представления, но, по крайней мере одна из них отлична от нуля. Таким образом, не ограничивая общности, мы можем считать исходную матрицу в выражении (1) эрмитовской.

Эрмитовская матрица может быть приведена к диагональному виду:

$$\widetilde{C} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{3.5}$$

Случай равенства всех диагональных элементов $\lambda_1 = \lambda_2 = \ldots = \lambda_N$ мы должны исключить. Пусть λ_i принимает лишь два значения μ и ν. Перенумеровывая базисные вектора, всегда можно добиться того, что

$$\begin{aligned} \lambda_1 = \lambda_2 = \ldots = \lambda_p &= \mu \\ \lambda_{p+1} = \lambda_{p+2} = \ldots = \lambda_N &= \nu, \end{aligned} \tag{3.6}$$

где $0 < p < N$. Иными словами, можно считать, что матрица $\widetilde{C}$ имеет вид:

$$\widetilde{C} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \mu \end{pmatrix} & & 0 \\ & & \\ 0 & & \begin{pmatrix} \nu & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \nu \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \tag{3.7}$$

Запишем условия коммутации этой матрицы со всеми матрицами нашего представления:

$$\widetilde{A}(G)\widetilde{C} = \widetilde{C}\widetilde{A}(G) = \begin{pmatrix} & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} p \times p \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} q \times q \end{pmatrix} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} p \times p \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} q \times q \end{pmatrix} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} & \end{pmatrix} . \qquad (3.8)$$

Покажем теперь, что все $\widetilde{A}(G)$ имеют блочный вид. Для этого рассмотрим матричный ij-й элемент выражения (8):

$$\widetilde{A}_{ij}(G)\lambda_j = \lambda_i \widetilde{A}_{ij}(G),$$

или

$$(\lambda_i - \lambda_j)\widetilde{A}_{ij}(G) = 0. \qquad (3.9)$$

Если $1 \leq i \leq p$, а $p+1 \leq j \leq N$, или $p+1 \leq i \leq N$, а $1 \leq j \leq p$, то $\lambda_i - \lambda_j \neq 0$ и из уравнения (9) в этом случае следует

$$\widetilde{A}_{ij}(G) = 0.$$

Это означает, что *при всех* G матрица $\widetilde{A}(G)$ имеет *блочный* вид:

$$\widetilde{A}_{ij}(G) = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} p \times p \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} q \times q \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} p \times p \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} q \times q \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \qquad (3.10)$$

т.е. наше представление *приводимо.* Таким образом, предположение о том, что

$$C \neq \lambda A$$

приводит нас к противоречию с исходным предположением о неприводимости представления.

Итак, $C = \lambda E$.

3.2 Вторая лемма Шура

Пусть заданы два различных неэквивалентных неприводимых представления $A(G)$ и $B(G)$ Размерности p и q. Пусть также имеется матрица C, удовлетворяющая соотношению:

$$A(G)\mathrm{C} = CB(G), \quad \text{при всех}\, G, \tag{3.11}$$

тогда *такая матрица C равна нулю.*

Начнем доказательство с частного случая $p = q = 1$, т.е. с двух одномерных представлений. В этом случае все три матрицы $A(G)$, $B(G)$ и C сводятся к числам:

$$A(G) \longrightarrow a(G), B(G) \longrightarrow b(G), C(G) \longrightarrow c(G), \tag{3.12}$$

а соотношение (11) – к равенству

$$a(G)c = cb(G), \quad \text{при всех}\, G. \tag{3.13}$$

Если $c \neq 0$, то $a(G) = b(G)$, что противоречит утверждению леммы о *различных представлениях.* Таким образом, $C = 0$, что и требовалось доказать.

Рассмотрим случай $p = q > 1$: все три матрицы квадратные размером $p \times p$.

$$\boxed{A(G)} \cdot \boxed{C} = \boxed{C} \cdot \boxed{B(G)} \quad \text{при всех}\, G. \tag{3.14}$$

Если $\det(C) \neq 0$, то существует C^{-1} и

$$B(G) = \mathrm{C}^{-1}A(G)\mathrm{C} = \quad \text{при всех}\, G, \tag{3.15}$$

откуда следует эквивалентность представлений A и B, что исключено условием леммы. Таким образом $\det(C) = 0$, т.е. C – вырожденная матрица, ранг которой меньше p.

Для доказательства того, что $C = 0$ проведем операцию эрмитовского сопряжения выражения (11):

$$C^+A^+(G) = B^+(G)C^+ \quad \text{при всех} G. \tag{3.16}$$

Так же как и в предыдущем параграфе имеем:

$$CA(G) = B(G)C \quad \text{при всех} G. \tag{3.17}$$

Умножая (11) справа на C^+, а (17) на C слева, получаем

$$\left.\begin{aligned} A(G)CC^+ &= CB(G)C^+ \\ CC^+A(G) &= CB(G)C^+ \end{aligned}\right\}, \tag{3.18}$$

Откуда

$$A(G)CC^+ = CC^+A(G) \quad \text{при всех} G.$$

В силу (первой) леммы Шура

$$CC^+ = \lambda E. \tag{3.19}$$

Возьмем определитель левой и правой частей *матричного* равенства (19), помня, что $\det C = 0$:

$$0 = \lambda^p; \quad p > 1,$$

откуда $\lambda = 0$ и $CC^+ = 0$.

Рассмотрим диагональный матричный элемент

$$(CC^+)_{ii} = \sum_{j=1}^{p} C_{ij}(C^+)_{ji} = \sum_{j=1}^{p} C_{ij}C_{ij}^* = \sum_{j=1}^{p} |C_{ij}|^2 = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, p,$$

откуда следует, что все $C_{ij} = 0$, что и доказывает вторую лемму Шура.

Пусть теперь $p > q$. Возникает вопрос: а возможно ли вообще в этом случае равенство (11)?

$$\underbrace{\boxed{A(G)}}_{p} \cdot \boxed{C} \cdot = \boxed{C} \cdot \underbrace{\boxed{B(G)}}_{q} \quad \text{при всех} \quad G. \tag{3.20}$$

Для ответа на этот вопрос вспомним матричный закон умножения "строка на столбец":

$$(PQ)_{ij} = \sum_k P_{ik} Q_{kj}, \tag{3.21}$$

Это соотношение имеет смысл только если *длина строки* левой матрицы равняется *высоте столбца* правой матрицы. Таким образом, левая часть равенства (20) имеет смысл, если высота матрицы C равна p, а правая часть – если ширина матрицы C равна q. Иными словами, размеры матриц в левой (AC) и правой (CB) частях равенства (20) должны быть одинаковы.

Найдем размеры матрицы AC. Согласно определению (21) высота (количество строк) этой матрицы равна высоте матрицы A, а ширина (количество столюцов) равна ширине матрицы C:

$$\boxed{A} \cdot \boxed{C} = \underbrace{\boxed{AC}}_{q} \Big\} p \tag{3.22}$$

Аналогично для матрицы CB в правой части равенства (20):

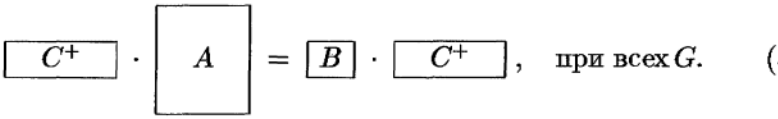
$$\boxed{C} \cdot \boxed{B} = \underbrace{\boxed{CB}}_{q} \Big\} p. \tag{3.23}$$

Тем самым показано, что равенство (20) имеет смысл.

Для доказательства утверждения второй леммы Шура вновь проделаем эрмитовское сопряжение равенства (20) [2]. Учитывая унитар-

[2]Согласно определению матричного умножения (21) операция эрмитовского сопряжения, как и в случае квадратных матриц, сводится к перестановке матриц местами, их траспонированию и комплексному сопряжению.

ность матриц $A(G)$ и $B(G)$, получаем:



(3.24)

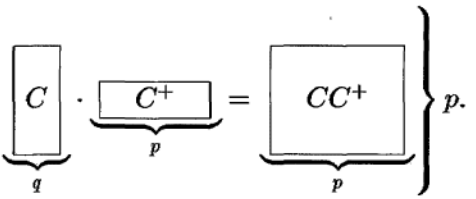
Умножая равенство (24) на C слева, а (20) на C^+ справа, получаем:

$$A(G)(CC^+) = (CC^+)A(G) \quad \text{при всех } G.$$

В силу (первой) леммы Шура вновь

$$CC^+ = \lambda E.$$

Ранг матрицы C (и C^+) равен $q < p$. Ранг матрицы CC^+ не больше q. Размер же матрицы CC^+ равен $p \times p$. Действительно:



(3.25)

Таким образом $\det(CC^+) = 0$. Следовательно, $\lambda = 0$ и, соответственно, $CC^+ = 0$.

Беря диагональный матричный элемент, имеем:

$$0 = (CC^+)_{ii} = \sum_{j=1} C_{ij}(C^+)_{ji} = \sum_{j=1} C_{ij}C^*_{ij} = \sum_{j=1} |C_{ij}|^2 \quad \text{при всех } i,$$

откуда следует $C_{ij} = 0$, при всех i, что и требовалось доказать.

Наконец, случай $p < q$ сводится к предыдущему, если предварительно в равенстве $AC = CB$ совершить эрмитовское сопряжение.

3.3 Соотношения ортогональности и нормировки

Неприводимые представления групп обладают рядом очень важных свойств, доказать которые позволяют леммы Шура. Начнем с вывода

соотношений ортогональности для двух *различных* неэквивалентных неприводимых представлений $A(G)$ и $B(G)$. Составим матрицу

$$C = \sum_G A(G) \cdot X \cdot B(G^{-1}). \tag{3.26}$$

Матрица X не зависит от G и пока будем считать ее произвольной размером $p \times q$, где p –число строк, а q – число столбцов. Очевидно, размер матрицы C совпадает с размером матрицы X.

Покажем, что матрица C удовлетворяет условию второй леммы Шура и, следовательно, равна нулю.

Умножим матрицу C на $A(G_0)$, где G_0 – некоторый фиксированный элемент группы $\mathcal{G}$.

$$A(G_0)C = \sum_G A(G_0) \cdot A(G) \cdot X \cdot B(G^{-1}). \tag{3.27}$$

Согласно *определению* матрицы представления имеем:

$$A(G_0) \cdot A(G) = A(G_0 G).$$

С другой стороны, опять таки *по определению* представления:

$$B(G^{-1})B(G^{-1}) \cdot E = B(G^{-1})B(G_0^{-1})B(G_0) =$$

$$= B(G^{-1}G_0^{-1})B(G_0) = B\{(G_0 G)^{-1}\}B(G_0).$$

Тем самым

$$A(G_0)C = \left\{ \sum_G A(G_0 G) \cdot X \cdot B((G_0 G)^{-1}) \right\} B(G_0). \tag{3.28}$$

Поскольку переменная суммирования – элемент группы $G_0 G$ пробегает все значения элементов группы по одному разу, выражение в фигурных скобках формулы (28) равно матрице C. Согласно лемме Шура $C = 0$.

Упражнения.

1. Показать, что при фиксированном G_0 элемент $G_0 G$ пробегает всю группу при изменении G.

2. Проверить сделанное выше утверждение для групп, рассмотренных в главе II.

Конкретизируем матрицу X. Пусть все ее элементы равны нулю, кроме элемента

$$X_{jl} = 1. \tag{3.29}$$

Рассмотрим ik-й элемент матрицы C:

$$C_{ik} = \sum_{G,m,n,} A_{im}(G) X_{mn} B_{nk}(G^{-1}) =$$

$$= \sum_{G} A_{ij}(G) B_{lk}(G^{-1}) = \sum_{G} A_{ij}(G) \{B_{kl}(G)\}^{*}. \tag{3.30}$$

В последнем равенстве формулы (30) учтена унитарность матрицы B: $B(G^{-1}) = B^{-1}(G) = B^{+}(G)$. Поскольку $C = 0$, получаем *искомое соотношение ортогональности* для произвольных матричных элементов матриц A и B различных (неэквивалентных) представлений:

$$\sum_{G} A_{ij}(G) \{B_{kl}(G)\}^{*} = 0. \tag{3.31}$$

Заметим, что выражение вида

$$\sum_{G} f(G) g^{*}(G) \tag{3.32}$$

обладает всеми свойствами скалярного произведения двух векторов f и g. Иногда в определение скалярного произведения вводят множитель $1/g$ [3].

Из соотношения ортогональности (31) легко получить соотношение ортогональности характеров, взяв сумму по $i = j$ и $k = l$:

$$\sum_{G} \chi_A(G) \chi_B^{*}(G) = 0. \tag{3.33}$$

Рассмотрим теперь случай одинаковых неприводимых представлений $A(G) = B(G)$, тогда матрица C кратна единичной:

$$C = \lambda E.$$

[3] Выражение $(1/g) \sum_G F(G)$ называют усреднением F по группе.

Значение λ должно зависеть от выбора матрицы X, т.е. от j и l : $\lambda = \lambda_{jl}$. Имеем:

$$\sum_G A(G) \cdot XA(G^{-1}) = \sum_G A(G) \cdot X\{A(G)\}^+ = \lambda_{jl} E. \qquad (3.34)$$

Здесь матрица X определяется формулой (29). Выделим ik-й матричный элемент обеих частей равенства (34):

$$\sum_{\mathcal{G}} A_{ij}(\mathcal{G}) A_{lk}(\mathcal{G}^{-1}) = \sum_{\mathcal{G}} A_{ij}(\mathcal{G})\{A_{kl}(\mathcal{G})\}^* = \lambda_{jl}\delta_{ik}.$$

Для определения λ_{jl} просуммируем по $i = k$. При этом учтем, что

$$\sum_{1 \le i = k \le p} \delta_{ik} = p,$$

а

$$\sum_{i=k} \sum_G A_{ij}(G) A_{lk}(G^{-1}) = \sum_G \sum_i A_{li}(G^{-1}) A_{ij}(G) = \sum_G A_{lj}(G^{-1}G) =$$

$$\sum_G A_{lj}(E) = \sum_G \delta_{lj} = g\delta_{jl} p = g\delta_{lj}.$$

Откуда $\lambda_{jl} = (g/p)\delta_{jl}$. Окончательно получаем *соотношение ортонормированности*:

$$\sum_G A_{ij}(G)\{A_{kl}(G)\}^* = \frac{g}{p}\delta_{ik}\delta_{jl}. \qquad (3.35)$$

Таким образом, в случае одного и того же неприводимого представления матричные элементы, отличающиеся хотя бы одним индексом, ортогональны (в смысле скалярного произведения (32)).

Нормировка одинаковых матричных элементов определяется соотношением ортонормированности (35):

$$\sum_G |A_{ij}(G)|^2 = \frac{g}{p}. \qquad (3.36)$$

Беря теперь в формуле (35) сумму диагональных элементов ($i = j$, $k = l$), получаем

$$\sum_G |\chi_A(G)|^2 = g. \qquad (3.37)$$

В дальнейшем нам будет удобно несколько изменить введенные ранее обозначения. Будем нумеровать неприводимые представления греческим индексом, который пишется у матричного элемента *сверху*, а у соответствующего характера *снизу*:

$$A_{ij}^{(\alpha)}(G), \quad \chi_\alpha(G) = \sum_i A_{ii}^{(\alpha)}(G). \tag{3.38}$$

В новых обозначениях полученные соотношения ортогональности перепишутся так:

$$\sum_G A_{ij}^{(\alpha)}(G)\{A_{kl}^{(\beta)}(G)\}^* = \frac{g}{p_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{ik}\delta_{jl} \tag{3.39}$$

$$\sum_G \chi_\alpha(G)\chi_\beta^*(G) = g\delta_{\alpha\beta}. \tag{3.40}$$

Здесь p_α – размерность неприводимого представления с номером α.

На естественный вопрос: *в какой мере, полученные нами соотношения ортонормированности обобщаются на непрерывные группы ?* дать краткий и вместе с тем полный ответ в рамках этого пособия трудно, поэтому ответим только в общих чертах.

Во-первых, нужно ответить на *главный вопрос*: во что переходит сумма

$$\sum_G F(G) \longleftrightarrow ?$$

Ясно, что суммирование по группе надо заменить интегрированием

$$\int_{\mathcal{G}} F(G)\mathrm{d}G.$$

Этот интеграл должен быть инвариантен относительно так называемого *сдвига* по группе

$$\int_{\mathcal{G}} F(G_0G)\mathrm{d}G = \int_{\mathcal{G}} F(G)\mathrm{d}G. \tag{3.41}$$

Например, в рассмотренном уже примере непрерывной группы O_2^+, (SO_2) $\mathrm{d}G = \mathrm{d}\alpha$, причем

$$\int_0^{2\pi} F(\alpha)\mathrm{d}\alpha = \int_0^{2\pi} F(\alpha+\alpha_0)\mathrm{d}\alpha.$$

Если же взять группу трехмерных вращений $O_3^+\,(SO_3)$, то нахождение правильного выражения для $\mathrm{d}G$ задача непростая. Но об этом мы поговорим в соответствующем месте.

3.4 Разложение произвольного представления конечной группы на неприводимые

Если задано приводимое представление некоторой группы, то это означает, что существует базис, в котором *все* матрицы *одновременно* имеют одинаковый блочный вид:

$$\widetilde{A}(G) = S^{-1}\cdot\widetilde{A}(G)\cdot S = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix}\cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot\end{matrix}} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \boxed{\begin{matrix}\cdot & \cdot\end{matrix}} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \boxed{\begin{matrix}\cdot & \cdot\end{matrix}} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \text{ при всех } G. \tag{3.42}$$

Здесь S – матрица перехода от исходного базиса к новому. Каждый квадратик отвечает некоторому неприводимому представлению. При этом представление с индексом α может встречаться несколько (n_α) раз, а может и вовсе отсутствовать $(n_\alpha = 0)$.

Пусть характер представления, соответствующего элементу G в исходном представлении равен $\chi(G)$. Учитывая, что след матрицы – инвариант относительно преобразования подобия (перехода от одного базиса к другому), можно записать:

$$\chi(G) = \sum_\alpha n_\alpha \chi_\alpha(G). \tag{3.43}$$

Для нахождения чисел n_α умножим обе части равенства (43) на $\chi^*(G)$ и просуммируем по всем элементам группы. Учитывая соотношение ортонормированности для характеров (40), получаем:

$$\sum_G \chi(G)\chi_\alpha^*(G) = \sum_G \sum_\beta n_\beta \chi_\beta(G)\chi_\alpha^*(G) =$$

$$\sum_\beta n_\beta \left\{ \sum_G \chi_\beta(G)\chi_\alpha^*(G) \right\} = \sum_\beta n_\beta g \delta_{\alpha\beta} = g n_\alpha.$$

Теперь можно записать *рабочую* формулу:

$$n_\alpha = \frac{1}{g}\sum_G \chi_\alpha^*(G)\chi(G). \tag{3.44}$$

Замечание.
По определению n_α – целое неотрицательное число. Пэтому, если в результате использования формулы (44) получится нецелое или отрицательное число, следует искать ошибку либо в вычислениях, либо в правильности задания характеров.

Если размерность исходного (приводимого) представления равна N, а размерность неприводимого с номером α есть p_α, то должно иметь место равенство:

$$\sum_\alpha n_\alpha p_\alpha = N. \tag{3.45}$$

Замечание.
Если в результате нахождения всех n_α равенство (45) не выполняется, то это может лишь означать, что найдены *не все неприводимые представления нашей группы* G.

3.5 Регулярное представление. Теорема Бернсайда

Рассмотрим некоторую группу порядка g. Перенумеруем в каком-либо порядке все ее элементы:

$$G_1, G_2, \ldots G_g. \tag{3.46}$$

Поставим в соответствие каждому элементу G_i единичный вектор $\mathbf{e}_i$ в g-мерном пространстве R_g, и пусть совокупность векторов $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots \mathbf{e}_g$ образует ортонормированный базис.

Умножим теперь все элементы $G_1, G_2, \ldots G_g$ на фиксированный элемент G_k. При этом *все* элементы совершат некоторую перестановку (если только $G_k \neq E$). Очевидно, что такую же перестановку совершат и единичные вектора $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots \mathbf{e}_g$. Матрицу $g \times g$, описывающую эту перестановку мы *имеем право* рассматривать как

матрицу $A(G_k)$ некоторого представления нашей группы, поскольку $A(G_k, G_l) = A(G_k) \cdot A(G_l)$. Очевидно, что элементу E отвечает единичная матрица.

Получаемое таким образом представление называется регулярным.

Размер регулярного представления равен порядку группы:

$$N_{\text{рег}} = g. \tag{3.47}$$

Примеры.

1. Группа инверсии: $g = 2$; $\quad E, I.$

Оба элемента остаются на месте при умножении на E:

$$E\{E, I\} = E, I,$$

а при умножении на I меняются местами:

$$I\{E, I\} = I, E.$$

Таким образом матрицы регулярного представления равны:

$$\Gamma_{\text{рег}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma_{\text{рег}}(I) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.48}$$

2. Группа C_3: $g = 3$; $\quad E, C_3, C_3^2.$

$$\begin{aligned} E\{E, C_3, C_3^2\} &= E, C_3, C_3^2; \\ C_3\{E, C_3, C_3^2\} &= C_3, C_3^2, E; \\ C_3^2\{E, C_3, C_3^2\} &= C_3^2, E, C_3. \end{aligned}$$

Регулярное представление задается матрицами

$$\Gamma_{\text{рег}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\Gamma_{\text{рег}}(C_3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \Gamma_{\text{рег}}(C_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.49}$$

Упражнения.

1. Группа Клейна состоит из 4 элементов: $g = 4$; E, A, B, C.
   Получить регулярное представление группы Клейна.

2. Получить регулярное представление группы C_{3v}.

Рассмотрим теперь характеры регулярного представления. Если $G = E$, то

$$\chi_{\text{рег}}(E) = g. \tag{3.50}$$

Если $G \neq E$, то на диагонали соответствующей матрицы стоят нули, поэтому

$$\chi_{\text{рег}}(G) = 0, \quad \text{при} \quad G \neq E. \tag{3.51}$$

Эти результаты можно записать в общем виде единой формулой:

$$\chi_{\text{рег}}(G) = g\delta(E, G), \tag{3.52}$$

где $\delta(E, G)$ – символ Кронекера.

Разложим регулярное представление на неприводимые:

$$n_\alpha^{(\text{рег})} = \frac{1}{g}\sum_{\mathcal{G}} \chi_\alpha^*(\mathcal{G})\chi_{\text{рег}}(\mathcal{G}) = \sum_{\mathcal{G}} \chi_\alpha^*(\mathcal{G})\delta\mathcal{G}, E = \chi_\alpha^*(E) = p_\alpha. \tag{3.53}$$

Таким образом, в регулярном представлении *каждое неприводимое* представление α содержится столько раз, какова его размерность. Подставляя полученный результат в формулу (45) и используя результат (52), имеем:

$$\sum_\alpha p_\alpha^2 = g. \tag{3.54}$$

Полученный результат носит название *теоремы Бернсайда* или теоремы полноты.

Прежде чем понять, почему результат (54) есть теорема полноты, рассмотрим несколько простых следствий.

Следствия.

1. В случае абелевой группы число различных неприводимых представлений равно порядку группы, поскольку все они одномерны: $p_\alpha = 1$.

2. У неабелевой группы число различных неприводимых представлений всегда меньше порядка группы.

В тех группах, с которыми мы уже встречались в первой главе (C_i, C_{2v}, C_3, C_{3v}) нами были найдены все неприводимые представления. Так, например, в случае C_{3v} мы имеем 2 одномерных и 1 двумерное представление:

$$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6.$$

С чем связано количество различных неприводимых представлений мы узнаем в следующем параграфе. А сейчас вернемся к обсуждению теоремы Бернсайда.

Представим себе, что каждому элементу группы $\mathcal{G}$ ставится в соответствие некоторое (вообще говоря, комплексное) число: $G \longrightarrow$ число(G), тогда можно говорить о функции, заданной на группе $f(G)$. Эта функция, роль аргумента которой играет элемент группы, принимает g значений. Нетрудно сообразить, что максимальное число линейно независимых функций равно g. Заметим, что в качестве базиса, причем ортогонального, можно было бы выбрать функции

$$f_k(G) = \delta_{G,G_k}, \quad k = 1, 2, \ldots g. \tag{3.55}$$

С другой стороны, матричные элементы $A_{ij}^{(\alpha)}(G)$ неприводимого представления с номером α также можно рассматривать как функции на группе, причем в силу соотношения ортогональности – функции ортонормированные. Могут ли эти функции быть взяты в качестве базиса? Для этого надо найти их количество.

Размерность представления с номером α равна p_α, а количество матричных элементов равно p_α^2. Суммируя по α получаем полное число этих (ортонормированных) функций:

$$\sum_\alpha p_\alpha^2 = g,$$

что совпадает с максимальным числом линейно независимых функций, заданных на группе. Таким образом, система базисных функций полна, что и дает право соотношение (54) называть теоремой полноты.

Отметим, что в случае непрерывной группы $O_2^+(SO_2)$ функция, заданная на группе, есть фактически функция угла φ:

$$f(\mathcal{G}) = f(\Omega(\varphi)) = \tilde{f}(\varphi),$$

причем функция периодическая $f(\varphi + 2\pi) = f(\varphi)$. Все представления группы (SO_2) одномерны, и соответствующие матричные элементы – суть характеры:

$$\chi_m = e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots. \tag{3.56}$$

Набор последних (тригонометрических) функций, как известно, полный.

3.6 Сопряженные элементы и классы сопряженных элементов

Во второй главе мы построили представления группы C_{3v} (или изоморфной ей S_3) и обратили внимание, что характеры всех трех отражений σ_1, σ_2, σ_3, равно как и характеры поворотов C_3 и C_3^2 в *одном и том же представлении* были одинаковы. Связано это с тем, что все три отражения и, соответственно, два поворота взаимно сопряжены.

Определение: Два элемента группы G_1 и G_2 сопряжены друг другу, если имеется третий элемент G_3 такой, что

$$G_2 = G_3^{-1} G_1 G_3. \tag{3.57}$$

Легко убедиться, что

$$\sigma_2 = C_3^{-1} \sigma_1 C_3,$$

и что

$$\sigma_2 = \sigma_3^{-1} \sigma_1 \sigma_3,$$

а также

$$\sigma_3 = (C_3^2)^{-1} \sigma_1 C_3^2,$$

и

$$\sigma_3 = \sigma_2^{-1} \sigma_1 \sigma_2.$$

Имеет место *транзитивность* сопряжения: если два элемента сопряжены третьему, то они сопряжены друг другу. В нашем случае:

$$\sigma_3 = C_3^{-1}\sigma_2 C_3, \quad \text{и} \quad \sigma_3 = \sigma_1^{-1}\sigma_2\sigma_1.$$

Определение: совокупность всех сопряженных элементов образует *класс.*

Таким образом, совокупность всех трех отражений образует класс группы C_{3v}.

Упражнение.
Показать, что два поворота C_3 и C_3^2 также образуют класс группы C_{3v}.

Наконец, а, может, *сначала*, всегда образует класс *единичный элемент.*

Для того, чтобы по одному элементу класса, скажем G_0, найти все остальные элементы того же класса, следует "прогнать" по всей группе выражение

$$G^{-1}G_0G, \quad G = G_1, \ldots G_g. \tag{3.58}$$

Если взять за G_0 единичный элемент E, то

$$G^{-1}EG = E, \quad \text{при всех} \quad G. \tag{3.59}$$

Чтобы разбить все элементы группы по классам сопряженных элементов, надо поступить так.

Сначала отделяем единичный элемент, образующий класс, состоящий из одного элемента E.

Далее, берем G_2 и находим все элементы его класса по формуле (58).

Затем из оставшихся элементов берем некоторый G_3 и находим порожденный им класс. И т.д.

Из формулы (58) сразу же следует, что в *абелевой* группе каждый элемент – сам по себе класс. Число классов в абелевой группе равно ее порядку g.

Обсудим теперь вопрос о характерах сопряженных элементов. *Они одинаковы* в силу свойства следа матрицы:

$$Sp\,(S^{-1}AS) = Sp\,(A).$$

Упражнение.

Показать, что характеры представлений всех элементов одного и того же класса совпадают.

Предложенный выше метод разбиения элементов группы на классы сопряженных элементов надежен, но весьма трудоемок. Поэтому приведем некоторые соображения, которые могут помочь в выяснении принадлежности двух элементов одному и тому же классу. Полезно понимать также обратное: какие два элемента *заведомо* не могут быть в одном классе.

К одному классу принадлежат элементы, в каком-то смысле родственные друг другу. Очевидно, что три отражения в группе C_{3v} ближе друг к другу, чем, скажем, к поворотам C_3 и C_3^2, которые в свою очередь близки друг к другу.

Эту "родственность" необходимо описать количественно.

Определение: Порядком элемента A называется *минимальное* целое число n такое, что

$$A^n = E. \tag{3.60}$$

Такое число обязательно существует. Действительно:

$$A^p = A^q, \quad q < p, \quad A^{p-q} = E.$$

Примеры.

1. Отражение в некоторой плоскости σ имеет порядок 2, поскольку $\sigma^2 = E$.
2. Поворот на угол 180°, C_2 также имеет порядок 2.

Упражнения.

1. Показать, что порядок сопряженных элементов одинаков.
2. Показать, что ни при каких условиях σ и C_2 не могут оказаться в одном классе.

В заключение этого параграфа рассмотрим классы двух групп C_{2v} и C_{3v}. В группе C_{2v} элементы σ_v и σ_v' принадлежат к разным классам, а в группе C_{3v} σ_1, σ_2, σ_3 – к одному.

Действительно, в группе C_{2v} нет элемента, который переводил бы одну плоскость отражения (xz) в другую (yz), поскольку при поворотах и отражениях эти плоскости остаются на месте.

В случае группы C_{3v} о переводе плоскостей отражения одной в другую "заботятся" повороты C_3 и C_3^2, или отражения.

Подобно этому, в группе C_3 повороты C_3 и C_3^{-1} принадлежат разным классам, а в группе C_{3v} – к одному. Связано это с наличием в группе C_{3v} отражений, меняющих направления вращения на обратные:

$$\sigma_k^{-1} C_3 \sigma_k = C_3^{-1}, \quad k = 1, 2, 3.$$

Мы еще встретимся с подобной ситуацией при рассмотрении групп тетраэдра T и T_d.

3.7 Связь между количеством классов сопряженных элементов и различных неприводимых представлений

Начинать рассмотрение этого вопроса лучше всего на примере группы C_{3v}. Запишем таблицу характеров этой группы:

Таблица7.

N	E	$3\sigma_v$	$2C_3$
1	1	1	1
2	1	-1	1
3	2	0	-1

Таблица8.

N	1	2	3
1	1	$\sqrt{3}$	$\sqrt{2}$
2	1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{2}$
3	2	0	$-\sqrt{2}$

Внимательный читатель, возможно, обратил внимание, что эта таблица несколько отличается от приведенной в Главе II. Здесь цифра 3 перед σ_v указывает на число отражений (в данном классе), а цифра 2, – что имеется два поворота (в другом классе). Все три строчки взаимно ортогональны, в смысле введенного скалярного произведения (32) и, соответственно, соотношению ортогональности для характеров.

Поскольку для одного класса характеры одинаковы, удобно переписать таблицу 7, перенумеровав классы (как и характеры), и умножив каждый характер на квадратный корень из числа элементов в соответствующем классе (см., Табл. 8).

Теперь мы имеем право рассматривать каждое из полученных чисел как компоненту обычного вектора в трех измерениях. Все три вектора взаимно ортогональны, но не нормированы [4].

Поскольку число различных ортогональных векторов в случае трех измерений не может быть больше трех, мы получаем в частном случае группы C_{3v} условие:

$$\left(\begin{array}{c}\text{число различных неприводимых}\\ \text{представлений}\end{array}\right) \leq \left(\begin{array}{c}\text{число классов}\\ \text{сопряженных элементов}\end{array}\right) \tag{3.61}$$

Обобщение на случай произвольной группы очевидно. Если число элементов в классе с номером i равно g_i ($\sum_i g_i = g$), то, обозначая значение характера представления α в классе с номером i как b_i, мы можем рассматривать величины

$$a_i^{(\alpha)} = \sqrt{\frac{g_i}{g}} b_i^{(\alpha)} \tag{3.62}$$

как компонеты *некоторого вектора* (с номером α) в пространстве размерности, равной числу классов сопряженных элементов рассматриваемой группы. Скалярные произведения этих векторов

$$\langle a^{(\alpha)} | a^{(\beta)} \rangle = \sum_i a_i^{(\alpha)} (a_i^{(\beta)})^* = \delta_{\alpha\beta}, \tag{3.63}$$

т.е. они ортонормированы и, таким образом, их число не превосходит числа измерений. Тем самым получаем, что неравенство (61) носит общий характер. Можно показать (см., например, [1]), что неравенство может быть заменено знаком *равенства*. Нам же вполне хватит неравенства, которое вместе с условием полноты (54) однозначно дает *нужное число различных* неприводимых представлений.

В случае абелевой группы это число равно *порядку* группы.

[4] В литературе поэтому часто еще делят на $\sqrt{g}$.

ГЛАВА 4

КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

4.1 Колебания молекулы воды H_2O

В первой главе мы видели, что группа симметрии молекулы воды C_{2v}. В состоянии равновесия ядра водорода и ядро кислорода находятся в вершинах равнобедренного треугольника (см. рис. 2.1а). Угол $\alpha \approx 105°$; длина связи OH равна 0,957Å.

Как известно из курса аналитической механики, в такой системе имеется три *нормальных* колебания, два из которых *симметричны* и одно *асимметрично*, амплитуды которых показаны на рис. 3 векторами. Очевидно, что при применении к *любому* нормальному колебанию преобразований симметрии, мы должны получить колебания *с той же частотой*, что и исходные, а в случае простых (невырожденных) колебаний преобразованные амплитуды могут отличаться *только знаком*. Иными словами, амплитуды будут преобразовываться согласно некоторому одномерному представлению группы C_{2v}. А именно, два симметричных колебания будут преобразовываться согласно тождественному преобразованию, а асимметричное – согласно представлению, в котором отражению в плоскости молекулы σ_v отвечает +1, а повороту и отражению в плоскости σ_v' отвечает -1.

Покажем теперь, как эта задача решается строго методами теории групп.

Пусть ядра водорода смещаются на $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$, а ядро кислорода – на

$\mathbf{a}_3$. Рассмотрим 9-мерное пространство $\mathcal{R}_9$, устроенное следующим образом. Первые три координаты ξ_1, ξ_2, ξ_3 суть компоненты вектора $\mathbf{a}_1$, а ξ_4, ξ_5, ξ_6 и ξ_7, ξ_8, ξ_9 соответственно компоненты векторов $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$.

Если рассмотреть преобразования симметрии молекулы H_2O, то при каждом из этих преобразований будут изменяться и компоненты нашего 9-мерного вектора $\vec{\xi}$, что может быть описано некоторой матрицей 9×9:

$$\begin{pmatrix} & \uparrow & \\ \leftarrow & 9 & \rightarrow \\ & \downarrow & \end{pmatrix}.$$

Для группы C_{2v} имеется 4 элемента симметрии, в соответствии с которыми возникнет 4 матрицы, осуществляющие некоторое 9-мерное представление. Попробуем представить себе эти матрицы. Начнем с самой простой: матрица тождественного преобразования должна быть *единичной*, поэтому характер, отвечающий единичному элементу E равен

$$\chi_{\text{смещ}}(E) = 9.$$

Найдем теперь матрицу, описывающую поворот. Поскольку при повороте ядра водорода меняются местами, то ξ_1, ξ_2, ξ_3 будут выражаться через ξ_4, ξ_5, ξ_6, а ξ_4, ξ_5, ξ_6 – через ξ_1, ξ_2, ξ_3. Атом кислорода остается на месте, поэтому ξ_7, ξ_8, ξ_9 будут выражаться сами через себя. Таким образом искомая матрица имеет блочную структуру:

$$A(C_2) = \begin{pmatrix} \boxed{0} & \boxed{.} & \boxed{0} \\ \boxed{.} & \boxed{0} & \boxed{0} \\ \boxed{0} & \boxed{0} & \boxed{.} \end{pmatrix}. \tag{4.1}$$

Таким образом, вклад в характер $\chi_{\text{смещ}}(C_2)$ дают лишь элементы a_{77}, a_{88}, a_{99}. Если направить ось $0z$ вдоль оси симметрии молекулы, то субматрица A_{ik}, где $7 \le i, k \le 9$, примет вид:

$$C_2 \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{соответственно} \quad \chi_{\text{смещ}}(C_2) = -1. \tag{4.2}$$

Рассмотрим отражение σ_v в плоскости молекулы, совпадающей с плоскостью xz. Поскольку *все три атома* остаются на месте, матрица, отвечающая этому преобразованию имеет вид:

$$A(\sigma_v) = \begin{pmatrix} \boxed{.} & \boxed{0} & \boxed{0} \\ \boxed{0} & \boxed{.} & \boxed{0} \\ \boxed{0} & \boxed{0} & \boxed{.} \end{pmatrix}, \tag{4.3}$$

причем *все три* субматрицы одинаковы. Поскольку при отражении в плоскости xz y-компонента полярного вектора меняет знак, а две остальные не изменяются, получаем:

$$\sigma_v \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{соответственно} \quad \chi_{\text{смещ}}(\sigma_v) = 3 \cdot 1 = 3. \tag{4.4}$$

При отражении σ_v' в плоскости yz меняются местами атомы водорода, а атом кислорода остается на месте, x-компонента вектора смещения которого меняет знак. Тагим образом, структура матрицы этого преобразования полностью аналогична матрице (1) и соответственно

$$\chi_{\text{смещ}}(\sigma_v') = 1. \tag{4.5}$$

Вновь вернемся к известным результатам из аналитической механики. Молекула H_2O имеет 9 степеней свободы, из которых мы рассмотрели только три, соответствующих колебаниям. Еще три должны отвечать поступательному движению молекулы как целой (движение центра масс), а три оставшихся – вращательному.

Поскольку мы говорим о линейной независимости всех движений, было бы весьма кстати ввести в нашем 9-мерном пространстве скалярное произведение векторов, которое можно было бы определить совершенно формально (как обычно):

$$\sum_{i=1}^{9} (\xi_i^{(1)})^* \xi_i^{(2)} \equiv \sum_{k=1}^{3} (\mathbf{a}_k^{(1)})^* \mathbf{a}_k^{(2)}. \tag{4.6}$$

Заметим, что именно так поступает в своей книге Г.Я.Любарский [1]. Однако мы вскоре увидим, что более физично ввести другое

определение

$$\langle \xi^{(1)} | \xi^{(2)} \rangle = \sum_{k=1}^{3} M_k (\mathbf{a}_k^{(1)})^* \mathbf{a}_k^{(2)}, \tag{4.7}$$

где M_k – масса k-го атома. При таком определении будут взаимно ортогональны не только векторы, отвечающие различным колебаниям, но и векторы $\underline{\xi}$, отвечающие поступательному и вращательному движениям [1].

Итак, рассмотрим совокупность всех векторов $\underline{\xi}_{\text{пост}}$, отвечающих поступательному движению. Компоненты такого вектора имеют вид:

$$\mathbf{a}_k = \mathbf{a}, \quad (\text{т.е.} \quad \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}\,). \tag{4.8}$$

Иными словами, компоненты вектора $\underline{\xi}_{\text{пост}}$ выражаются через *три* произвольных постоянных, образующих трехмерное многообразие (пространство), которое мы обозначим как $\mathcal{R}_{\text{пост}}$.

Обратимся к вращательному движению. Если отсчитывать положение каждого ядра (атома) радиус-вектором, исходящим из центра тяжести молекулы $\mathbf{r}_i$, а бесконечно малый поворот молекулы описывать вектором $\vec{\varphi}$, то смещение i-го атома будет описываться формулой:

$$(\mathbf{a}_i)_{\text{вращ}} = [\vec{\varphi} \times \mathbf{r}_i], \quad i = 1, 2, 3. \tag{4.9}$$

Опять-таки компоненты вектора $\underline{\xi}_{\text{вращ}}$ зависят от трех произвольных постоянных и, таким образом,совокупность векторов $(\mathbf{a}_i)_{\text{вращ}}$ образует трехмерное пространство $\mathcal{R}_{\text{вращ}}$.

Найдем скалярное произведение векторов $\underline{\xi}_{\text{пост}}$ и $\underline{\xi}_{\text{вращ}}$:

$$\langle \underline{\xi}_{\text{пост}} | \underline{\xi}_{\text{вращ}} \rangle = \sum_{i=1}^{3} M_i \mathbf{a}^* [\vec{\varphi} \times \mathbf{r}_i] = \mathbf{a}^* [\vec{\varphi} \times \left(\sum_{i=1}^{3} M_i \mathbf{r}_i \right)] = 0 \tag{4.10}$$

в силу $\left(\sum_{i=1}^{3} M_i \mathbf{r}_i\right)] = 0$.

При выводе соотношения (10) *нигде не использовалась* специфика молекулы H_2O, поэтому оно *справедливо и в общем случае.*

[1] $3N$-мерные векторы смещения мы будем подчеркивать.

отвечающих разным частотам

Убедимся теперь в ортогональности векторов для общего случая произвольной молекулы. Для смещения $\vec{\rho}_i$ i-го атома запишем уравнение движения:

$$M_i\ddot{\vec{\rho}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i \sum_{i,\alpha,k,\beta} k_{i\alpha,k\beta}\rho_{i\alpha}\rho_{k\beta}. \tag{4.11}$$

Для гармонических колебаний с частотами ω_1 и ω_2 получаем:

$$-\omega_1^2 M_i \mathbf{a}_i^{(1)} = -\nabla_i U^{(1)} \tag{4.12}$$

$$-\omega_2^2 M_i \mathbf{a}_i^{(2)*} = -\nabla_i U^{(2)} \tag{4.13}$$

Умножая (12) на $\mathbf{a}_i^{(2)*}$, а (13) на $\mathbf{a}_i^{(1)}$, суммируя по i и вычитая одно из другого, получаем:

$$(\omega_2^2 - \omega_1^2)\sum_i M_i \mathbf{a}_i^{(2)*}\mathbf{a}_i^{(1)} = 0. \tag{4.14}$$

Из равенства (14) сразу следует ортогональность векторов $\underline{\xi}$, отвечающих разным собственным частотам. Поскольку поступательное и вращательное движение формально можно рассматривать как колебания с нулевой частотой, из формулы (14) также следует ортогональность каждого $\underline{\xi}^{(\alpha)}_{\text{колеб}}$, $\underline{\xi}_{\text{поступ}}$ и $\underline{\xi}_{\text{вращ}}$. Таким образом, исходное 9-мерное векторное пространство всех смещений $\mathcal{R}_9 \equiv \mathcal{R}_{\text{смещ}}$ может быть представлено в виде (как это принято в математике) прямой суммы пространств:

$$\mathcal{R}_{\text{смещ}} = \mathcal{R}_{\text{поступ}} \oplus \mathcal{R}_{\text{вращ}} \oplus \mathcal{R}_{\text{колеб}}. \tag{4.15}$$

Когда совершается некоторое преобразование симметрии над молекулой, очевидно, каждый вид движения переходит сам в себя. Таким образом, происходит приведение $3N$-мерного пространства к трем, два из которых (поступательное и вращательное) трехмерные:

$$A_{\text{смещ}}(\mathcal{G}) = \begin{pmatrix} \boxed{\text{поступ}} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{\text{вращ}} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{\text{колеб}} \end{pmatrix}. \tag{4.16}$$

Для практического разбиения пространства на неприводимые необходимо знать характеры $D_{\text{пост}}$ и $D_{\text{вращ}}$. С поступательным движением дело обстоит просто: в качестве вектора, характеризующего его, можно просто взять трехмерный вектор $\mathbf{a}$, поэтому имеем:

$$\chi_{\text{пост}}(E) = 3, \quad \chi_{\text{пост}}(\sigma) = 1, \quad \chi_{\text{пост}}(C_2) = -1. \tag{4.17}$$

Вращательное движение в соответствующем ему пространстве $\mathcal{R}_{\text{вращ}}$ следует описывать некоторым аксиальным вектором, в качестве которого можно взять псевдовектор $\vec{\varphi}$. Отличие аксиального вектора от полярного проявляется, как известно, при несобственном ортогональном преобразовании, например, при отражении. Пусть плоскость отражения совпадает с плоскостью xz, тогда имеем:

$$\varphi'_x = -\varphi_x; \quad \varphi'_z = -\varphi_z; \quad \varphi'_y = \varphi_y.$$

Таким образом, искомые характеры равны:

$$\chi_{\text{вращ}}(E) = 3, \quad \chi_{\text{вращ}}(\sigma) = -1, \quad \chi_{\text{вращ}}(C_2) = -1. \tag{4.18}$$

Вычитая из полного характера $\chi_{\text{смещ}}$ $\chi_{\text{пост}}$ и $\chi_{\text{вращ}}$, получаем:

$$\chi_{\text{колеб}}(G) = \chi_{\text{смещ}}(G) - \chi_{\text{пост}}(G) - \chi_{\text{вращ}}(G). \tag{4.19}$$

Для молекулы H_2O имеем:

$$\chi_{\text{колеб}}(E) = 3, \quad \chi_{\text{колеб}}(\sigma_v) = 3, \quad \chi_{\text{колеб}}(\sigma'_v) = 1, \quad \chi_{\text{колеб}}(C_2) = 1. \tag{4.20}$$

Разлагая колебательное представление на неприводимые, получаем уже известный нам результат:

$$n(A_1) = \frac{3+1+3+1}{4} = 2; \quad n(B_2) = \frac{3-1-3+1}{4} = 0;$$
$$n(A_2) = \frac{3+1-3-1}{4} = 0; \quad n(B_1) = \frac{3-1+3-1}{4} = 1. \tag{4.21}$$

4.2 Классификация колебаний произвольной молекулы

Пусть молекула состоит из N атомов. Если при некотором преобразовании $\mathcal{G}$ группы симметрии молекулы на месте остается $N_{\mathcal{G}}$

атомов, то полученные в предыдущем параграфе результаты обобщаются очевидным образом:

$$\chi_{\text{колеб}}(\mathcal{G}) = N_{\mathcal{G}}\chi_{\text{вект}}(\mathcal{G}) - \chi_{\text{пост}}(\mathcal{G}) - \chi_{\text{вращ}}(\mathcal{G}) = (N_{\mathcal{G}} - 1)\chi_{\text{вект}}(\mathcal{G}) - \chi_{\text{псевдо}}(\mathcal{G}) \tag{4.22}$$

$\chi_{\text{вект}}(\mathcal{G})$ и $\chi_{\text{псевдо}}(\mathcal{G})$, соответственно, характеры элемента $\mathcal{G}$ для 3-мерного вектора и псевдовектора.

Так, для тождественного преобразования и отражения получаем:

$$\chi_{\text{колеб}}(E) = (N-2)\cdot 3 = 3N - 6; \quad \chi_{\text{колеб}}(\sigma) = N_{\sigma}. \tag{4.23}$$

Для определения характера при повороте на угол φ вспомним результат второй главы и получим

$$\chi_{\text{колеб}}(\varphi) = (N_{\varphi} - 2)(1 + \cos\varphi). \tag{4.24}$$

Существует еще один тип преобразования симметрии: так называемый зеркальный поворот, но мы его рассмотрение мы пока отложим. Итак, перейдем к *примерам.*

Пример 1 – классификация колебаний молекулы аммиака NH_3, которая в равновесном состоянии имеет форму правильной треугольной пирамиды (см. рис. 1.1б), и симметрия ее определяется точечной группой C_{3v}. Без труда запишем характеры колебательного представления [2]:

$$\chi_{\text{колеб}}(E) = 6; \quad \chi_{\text{колеб}}(\sigma_v) = 2; \quad \chi_{\text{колеб}}(C_{3v}) = 0. \tag{4.25}$$

Разлагая на неприводимые представления, получаем:

$$n(E) = 2, \quad n(A_1) = 2, \quad n(A_2) = 0. \tag{4.26}$$

Упражнение. Получить разложение (26).

Пример 2 –классификация колебаний молекулы метана CH_4, имеющей форму тетраэдра (см. рис. 4.1а).

С тетраэдром можно связать две группы симметрии T и T_d. Хотя симметрия молекулы метана определяется точечной группой T_d, мы рассмотрим обе.

[2] Напомним, что группа C_{3v} имеет три неприводимых представления: E, A_1, A_2.

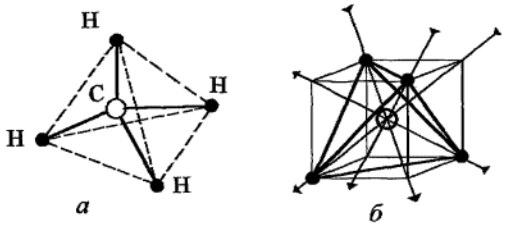


Рисунок 4.1: Структура молекулы метана (а) и представление элементов симметрии группы T (б).

Группу T составляют все повороты, переводящие тетраэдр сам в себя. Тетраэдр удобно получать, расположив его вершины в вершинах куба (см. рис. 4.1б). Тогда мы сразу же обнаруживаем три взаимно перпендикулярных оси второго порядка и четыре оси третьего порядка, соединяющие центр тетраэдра (и куба), совпадающего с началом координат, с его вершинами. Таким образом, группа T состоит из 12 элементов:

- единичного элемента E,
- трех поворотов C_2 и
- восьми поворотов C_3 и C_3^2.

Эти 12 элементов разбиваются на 4 класса:

$$E, \quad 3C_2, \quad 4C_3, \quad 4C_3^2.$$

Упражнение. Получить разбиение группы T на классы сопряженных элементов.

Следовательно в группе T имеется 4 неприводимых представления, размерности которых удовлетворяют теореме Бернсайда:

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_4^2 = 12. \tag{4.27}$$

Поскольку для тривиального (тождественного) представления $p_1 = 1$, имеем соотношение

$$p_2^2 + p_3^2 + p_4^2 = 11,$$

которому можно удовлетворить лишь одним (с точностью до перестановки) способом:

$$p_2 = p_3 = 1, \quad p_4 = 3. \tag{4.28}$$

Нам сейчас известны характеры только тождественного представления и характеры единичного элемента для всех других представлений. Запишем этот результат в виде таблицы:

Таблица 8

	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$
1	1	1	1	1
1	1	x_1	y_1	z_1
2	1	x_2	y_2	z_2
3	3	x_3	y_3	z_3

Таблица 9

	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$
1	1	1	1	1
2	1	1	$\exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$	$\exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right)$
3	1	1	$\exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right)$	$\exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$
4	3	-1	0	0

Очевидно имеем:

$$x^2 = 1, \quad z = y^2, \quad y^3 = 1. \tag{4.29}$$

Решение этих уравнений есть:

$$x = \pm 1; \quad y = \begin{cases} 1 \\ \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right) \\ \exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right) \end{cases}; \quad z = \begin{cases} 1 \\ \exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right) \\ \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right) \end{cases}. \tag{4.30}$$

Среди 6 полученых решений половина лишних. Действительно, можно убедиться, что *любой из трех* поворотов C_2 можно скомбинировать из определенной последовательности поворотов C_3 и $C_3^{\prime 2}$.

Упражнение. Повороты относительно каких осей C_3 и $C_3^{\prime 2}$ дают поворот $C_2(z)$?

Тогда, учитывая $yz = 1$, получаем только $x = 1$ и три решения, соответствующих *трем одномерным* представлениям, одно из которых – тождественое.

В качестве трехмерного *неприводимого* представления естественно взять представление, связанное с преобразованием компонент трехмерного вектора [3], например, компонент радиус-вектора x, y, z. Характеры векторного представления мы фактически знаем из групп

[3] Для группы T, содержащей только повороты, можно выбрать и псевдовектор.

C_{2v} и C_{3v}:

$$\chi_{\text{вект}}(E) = 3; \quad \chi_{\text{вект}}(C_2) = -1; \quad \chi_{\text{вект}}(C_3) = 0; \quad \chi_{\text{вект}}(C_3^2) = 0. \tag{4.31}$$

В неприводимости этого представления можно убедиться несколькими способами. Если оно приводимо, то его можно разложить на три одномерных (двумерных в нашей группе нет!). Причем, поскольку сумма характеров для двух "последних" классов равна нулю, все три одномерных представления должны быть различны, но тогда *обязательно* получаем $\chi_{\text{вект}}(C_2) = 3$, вместо -1.

С другой стороны, *только для неприводимого* представления имеет место равенство

$$\sum_{\mathcal{G}} |\chi(\mathcal{G})|^2 = g, \tag{4.32}$$

которое выполняется для векторного представления.

Итак, можно выписать полную таблицу характеров группы T (см. Табл.9) В ортогональности характеров (по строкам и столбцам) рекомендуем убедиться самостоятельно.

Перейдем теперь к T_d – группе симметрии молекулы CH_4, которая содержит кроме уже рассмотренных поворотов также отражения и комбинации отражений с поворотами. Группа T_d изоморфна группе перестановок S_4 так же, как группа C_{3v} изоморфна S_3. В свое время мы обратимся к исследованию групп перестановок, а сейчас для нас важно лишь то, что группа S_4 сожержит $4! = 24$ элемента. Поймем, что представляют собой "новые" 12 элементов. Сразу видим, что 6 из них связаны с отражениями в плоскостях, проходящих через две вершины и центр тетраэдра (не путать с поворотами на 180°!). Легко сообразить, что число таких отражений равно числу сочетаний из 4 по 2: $C_4^2 = (4 \cdot 3)/(2 \cdot 1) = 6$.

Эти элементы образуют класс сопряженных элементов, поскольку одна из этих плоскостей может быть переведена в другую с помощью, скажем, поворота C_3 или C_3^2. Принято обозначать эти отражения σ_d, где индекс указывает, что отражения проводятся в *диагональных* плоскостях.

Остающиеся 6 элементов представляют собой так называемые

зеркальные повороты на 90° и 270° (или −90°), которые обозначаются как S_n и получаются в результате произведения поворота C_n и отражения σ_h в плоскости, перпендикулярной оси вращения:

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h.$$

Поворот и отражение в плоскости, перпендикулярной оси поворота коммутируют между собой, в отличие от σ_v и C_n.

Удобно сперва рассмотреть зеркальный поворот на некоторый угол φ): $S(\varphi) = C(\varphi)\sigma_h$. Пусть поворот производится относительно оси z, тогда матрицы преобразования координат имеют вид:

$$C(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_h = \sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{4.33}$$

и соответственно

$$S(\varphi) = C(\varphi)\sigma_{xy} = \sigma_{xy}C(\varphi) =$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{4.34}$$

Обращаясь к рисунку 4б, видим, что при повороте вокруг оси z на 90° мы получим фигуру, отличающуюся от исходной, но отразив в плоскости, перпендикулярной оси, мы вновь получим ту же фигуру. Можно было бы повернуть на 270° (−90°), а затем отразить и получить тот же результат. С учетом возможности проводить зеркальные повороты относительно всех трех осей (x, y, z) получаем всего 6 зеркальных поворотов, которые принадлежат одному классу. Действительно, как мы видели, во-первых, все три оси эквивалентны, а во-вторых, наличие отражений σ_d приводит к тому, что повороты на углы φ и $-\varphi$ сопряжены. По этой же причине теперь к одному классу принадлежат и повороты C_3 и C_3^2.

Итак, мы имеем 5 классов сопряженных элементов:

$$E, \quad 3C_2, \quad 8C_3, \quad 6\sigma_d, \quad 6S_4 \tag{4.35}$$

и, следовательно, 5 различных неэквивалентных представлений, одно из которых – тождественное – нам всегда известно. Поскольку группа T_d содержит отражения и зеркальные повороты, векторное и псевдовекторное представления, в отличие от группы T теперь могут различаться. Характеры отражения в векторном и псевдовекторном представлениях мы знаем еще из первого параграфа. Найдем соответствующие характеры S_4. Поскольку

$$\chi_{\text{вект}}(S(\varphi)) = -1 + 2\cos\varphi, \tag{4.36}$$

имеем:

$$\chi_{\text{вект}}(S_4) = \chi_{\text{вект}}(S_4^{-1}) = -1. \tag{4.37}$$

Поскольку матрица преобразования псевдовектора при отражении отличается от матрицы преобразования вектора только знаком, получаем:

$$\chi_{\text{псевдо}}(S(\varphi)) = 1 - 2\cos\varphi. \tag{4.38}$$

$$\chi_{\text{псевдо}}(S_4) = \chi_{\text{псевдо}}(S_4^{-1}) = +1. \tag{4.39}$$

Итак, мы определенно можем сказать, что имеется одно одномерное (тождественное) и два трехмерных (векторное и псевдовекторное) представления. В соответствии с тождественным представлением преобразуется скаляр. Если принять во внимание псевдоскаляр, классический пример которого представляет **ЕН**, то получим еще одно одномерное представление, отличающееся от тождественного тем, что отражениям и зеркальным поворотам соответствует (-1).

Размерности пяти неприводимых представлений удовлетворяют уравнению

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_4^2 + p_5^2 = 24. \tag{4.40}$$

Считая $p_1 = p_2 = 1$ и $p_4 = p_5 = 3$, получаем $p_3 = 2$.

Найдем характеры двумерного представления. При этом удобно использовать полученные ранее результаты для группы T. Поскольку группа T есть подгруппа группы T_d, рассмотрим, как выглядит искомое двумерное представление на подгруппе. Прежде всего оно приводимо, поскольку в группе T нет двумерных представлений.

Двумерное представление может распасться только на два одномерных. Если исключить из рассмотрения тождественное представление (оно уже "занято") остаются только представления 2 и 3 из таблицы 9. Двумерное представление задается в двумерном пространстве. Выберем орты в этом пространстве $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ так, чтобы они не изменяли своего направления при поворотах C_3, т.е. были бы собственными относительно данного преобразования:

$$\widehat{C}_3\mathbf{e} = \lambda\mathbf{e}. \tag{4.41}$$

В соответствии с двумя различными представлениями получаем:

$$\widehat{C}_3\mathbf{e}_1 = e^{2\pi i/3}\mathbf{e}_1; \quad \widehat{C}_3\mathbf{e}_2 = e^{-2\pi i/3}\mathbf{e}_2. \tag{4.42}$$

Здесь $\widehat{C}_3$ – оператор в двумерном пространстве, соответствующий повороту на 120° в обычном (трехмерном) пространстве.

Рассмотрим теперь отражения σ_d в плоскости, содержащей эту ось, тогда имеет место $C_3\sigma_d = \sigma_d C_3^{-1}$, которое справедливо и для операторов. Поскольку для обратных операторов собственные значения также обратны, используя соотношение (42), получаем:

$$\widehat{C}_3(\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_1) = e^{-2\pi i/3}(\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_1); \quad \widehat{C}_3(\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_2) = e^{2\pi i/3}(\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_2). \tag{4.43}$$

Откуда следует, что $\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_1$ есть собственный вектор оператора $\widehat{C}_3$, отвечающий собственному значению $\exp(-2\pi i/3)$, т.е. он пропорционален вектору $\mathbf{e}_2$:

$$\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_1 = \lambda\mathbf{e}_2.$$

Но σ_d – унитарный оператор, поэтому $|\lambda| = 1$. Поскольку выбор ортов определен с точностью до фазового множителя, его всегда можно выбрать так, чтобы было $\lambda = 1$. Итак, имеем:

$$\widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2, \quad \text{и} \quad \widehat{\sigma}_d\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_1. \tag{4.44}$$

Следовательно матрица, отвечающая рассмотренному отражению, имеет вид:

$$\sigma_d = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{при этом} \quad \chi(\sigma_d) = 0. \tag{4.45}$$

Поскольку все отражения σ_d относятся к одному классу, для всех отражений характер определяется соотношением (45).

Осталось выяснить вопрос о характере зеркального поворота S_4. Это мы предлагаем сделать в качестве

Упражнения. Показать, что [4]

$$\chi(S_4) = 0. \tag{4.46}$$

Итак, для двумерного представления группы T_d имеем сдедующую таблицу:

E	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$
2	2	-1	0	0

(4.47)

Здесь необходимо прокомментировать значение (-1) в графе $8C_3$. Поскольку элементу C_3 отвечает матрица

$$C_3 = \begin{pmatrix} \exp(2\pi i/3) & 0 \\ 0 & \exp(-2\pi i/3) \end{pmatrix},$$

таким образом

$$\chi(C_3) = 2\cos(2\pi/3) = 2\cos 120^\circ = -1.$$

Теперь мы можем выписать всю таблицу характеров представлений группы T_d:

Таблица 10

		E	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$
1	(A_1)	1	1	1	1	1
2	(A_2)	1	1	1	-1	-1
3	(E)	2	2	-1	0	0
4	(F_2)	3	-1	0	1	-1
5	(F_1)	3	-1	0	-1	1

В таблице 10 бросается в глаза третья строчка, отвечающая двумерному представлению, поскольку она совпадает (в соответствующих элементах) с двумерным представлением группы C_{3v} (см., табл. 7). Это совпадение не случайно.

[4] Отличие от нуля характеров $\chi(\sigma_d)$ и $\chi(S_4)$ создало бы проблему. Дело в том, что имея некоторое представление группы T_d, мы можем все его матрицы умножить на 1 для чистых поворотов и на (-1) для отражений и зеркальных поворотов. Новые матрицы будут соответствовать новым представлениям и ...

Упражнение.
Убедиться в ортонормированности характеров неприводимых представлений, записанных в таблице 10.

Теперь найдем типы колебаний молекулы метана CH_4. Всегда полезно еще до начала вычислений иметь представление о том, что же мы можем получить. Спросим себя: сколько может быть у тетраэдра симметричных, т.е. не нарушающих симметрию тетраэдра, колебаний? Видно, что такое колебание только одно, при котором молекула "дышит", периодически уменьшая и увеличивая свои размеры. Ядро углерода при этом неподвижно. Заметив это, приступаем к вычислениям. Находим характеры колебательного представления. Без хлопот получаем

$$\chi_{\text{колеб}}(E) = 9; \quad \chi_{\text{колеб}}(C_3) = 1 + 2\cos 120^\circ = 0. \tag{4.48}$$

При вращениях C_2 на месте остается лишь ядро углерода, таким образом

$$\chi_{\text{колеб}}(C_2) = (1-2)(-1) = 1. \tag{4.49}$$

При шести отражениях σ_d на месте остаются два ядра водорода и ядро углерода, поэтому

$$\chi_{\text{колеб}}(\sigma_d) = 3 \cdot 1 = 3. \tag{4.50}$$

Осталось найти характер $\chi_{\text{колеб}}(S_4)$, вывод формулы которого мы отложили. Собирая вместе формулы (48) – (50), имеем

$$\chi_{\text{колеб}}(S(\varphi)) = N_S(-1 + 2\cos\varphi), \tag{4.51}$$

что для метана, у которого при данном преобразовании остается на месте только один атом углерода, дает

$$\chi_{\text{колеб}}(S_4) = -1. \tag{4.52}$$

Суммируем результаты для характеров колебаний молекулы метана CH_4 в виде таблицы:

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\chi_{\text{колеб}}$	9	1	0	3	-1

(4.53)

Разлагая на неприводимые представления, получаем

$$n_{\text{симм}} = 1, \quad n_{\text{антисимм}} = 0, \quad n_{\text{двумер}} = n_E = 1,$$

$$n_{\text{вект}} = n_{F_2} = 2, \quad n_{\text{псевдовект}} = n_{F_1} = 0. \tag{4.54}$$

Обратим внимание на отсутствие "псевдости" среди полученных результатов: нет ни псевдоскалярных ни псевдовекторных колебаний. Двумерное (двукратное) колебание нейтрально к несобственным вращениям. Читателей, желающих поупражняться к нахождению типов колебаний других молекул, отсылаем к книге Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [2].

ГЛАВА 5

ГРУППА ВРАЩЕНИЙ ТРЕХМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА

5.1 Неприводимые представления группы вращений

В предыдущих главах мы рассматривали только дискретные группы. Теперь же рассмотрим группы преобразований симметрии, когда совокупность преобразований составляет непрерывное множество – непрерывные группы. Возможно нахождение неприводимых представлений непрерывных групп проще, чем чем для дискретных групп, поскольку группа вращений трехмерного пространства O_3 непосредственно связана с задачей квантовой механики о моменте импульса, и многие важные понятия уже знакомы студентам, изучившим курс квантовой механики, например: понятие об инфинитезимальных операторах и их (не)коммутативности; возникающей алгеброй Ли и т.п. Поэтому перейдем к делу без особых вступительных замечаний.

В отличие от рассмотренного в I главе тензорного представления группы O_3, здесь мы будем исходить из квантовых представлений. Рассмотрим изолированнную квантово-механическую систему, гамильтониан которой инвариантен относительно трехмерных вращений (например, задача о движении частицы в центральном поле).

Как известно, в этом случае сохраняется момент импульса $\mathbf{J}$, причем

$$[\widehat{H}, \widehat{J}] = 0, \quad [\widehat{J}_\alpha, \widehat{J}_\beta] = ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{J}_\gamma. \tag{5.1}$$

В этом случае для операторов $\widehat{H}$, $\widehat{\mathbf{J}}^2$, $\widehat{J}_\alpha$ может быть найдена общая система собственных функций ψ_{njm}, которые удовлетворяют соотношениям:

$$\widehat{H}\psi_{njm} = E_n\psi_{njm}, \quad \widehat{\mathbf{J}}^2\psi_{njm} = j(j+1)\psi_{njm}, \quad \widehat{J}_z\psi_{njm} = m\psi_{njm}. \tag{5.2}$$

В дальнейшем индекс n будем опускать, поскольку поведение волновых функций при вращениях от него не зависит и определяется только двумя индексами j, m.

Итак, выбирая в качестве базиса функции ψ_{jm}, где $m = -j, -j+1, \ldots j-1, j$, т.е. принимает $(2j+1)$ значений, получаем размерность соответствующего представления. Квантовое число j может принимать все целые и полуцелые неотрицательные значения: $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \ldots$ Принято соответствующие неприводимые представления обозначать D_j. Иногда встречается обозначение R_j. Оба обозначения взяты от соответствующих немецкого (Darstellung) или английского (Representation) слов.

Осталось построить искомое представление и доказать его неприводимость. Построить представление группы – значит указать, какое воздействие оказывается на данную базисную функцию при некотором повороте системы координат [1]. Будем поворот обозначать символом R, а результат воздействия на базисную функцию – оператором $\widehat{R}$. Таким образом, имеем соответствие:

$$R \to \widehat{R} \to \psi' = \widehat{R}\psi. \tag{5.3}$$

Переход от одной системы координат x, y, z к другой x', y', z' может быть описан несколькими способами, из которых мы выделим три:

1. Посредством углов Эйлера α, β, γ.

[1] Различают два типа преобразований: поворот системы координат (пассивный) и поворот физической системы (активный). Очевидно, с точки зрения математического описания эти преобразования обратны друг другу. В принципе не имеет значения, какой способ преобразования выбрать, главное, *ни в коем случае нельзя в одной и той же задаче их смешивать*. В данном пособии мы всегда будем поворачивать систему координат.

2. При помощи вектора поворота $\mathbf{\Omega}$.

3. Посредством параметров Кэли-Клейна $(a_0, \mathbf{a})$.

Вначале рассмотрим второй способ. Выберем сферу единичного радиуса. При повороте ее точки преобразуются некоторым образом в другие точки *этой же* сферы. Однако кроме точки, относительно которой происходит поворот, остается неподвижной еще одна точка, и поворот происходит относительно некоторой оси на какой-то угол Ω. Определим вектор поворота $\vec{\Omega}$, который направлен к неподвижной точке и численно равен величине угла поворота.

Из стандартного курса квантовой механики известно, что результат воздействия на волновую функцию определяется оператором

$$\widehat{R} = e^{i\vec{\Omega}\widehat{\mathbf{J}}}. \tag{5.4}$$

Несмотря на кажущуюся простоту этой формулы, пользоваться ей не так уж просто из-за некоммутативности компонент оператора момента. Однако оператор (4) упростится, если $|\vec{\Omega}| \ll 1$ и экспоненту можно разложить в ряд:

$$\widehat{R} \approx 1 + i\vec{\Omega}\widehat{\mathbf{J}}. \tag{5.5}$$

Выражение (5) удобно записать, вводя "циркулярные" переменные $\widehat{J}_\pm = \widehat{J}_x \pm i\widehat{J}_y, \quad \Omega_\pm = \Omega_x \pm i\Omega_y$, в виде

$$\widehat{R} \approx 1 + i\Omega_z\widehat{J}_z + \frac{i}{2}\left(\Omega_-\widehat{J}_+ + \Omega_+\widehat{J}_-\right). \tag{5.6}$$

Теперь результат воздействия оператора $\widehat{R}$ на ψ_{jm} легко может быть выписан:

$$\widehat{R}\psi_{jm} \approx \psi_{jm} + i\Omega_z m\psi_{jm} + \frac{i}{2}\Omega_-\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\psi_{j,m+1} +$$

$$+ \frac{i}{2}\Omega_+\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\psi_{j,m-1}. \tag{5.7}$$

Можно записать матричные элементы оператора, отвечающего бесконечно малому повороту на угол $\vec{\Omega}$:

$$\langle j, m'|\widehat{R}|j, m\rangle \equiv \langle m'|\widehat{R}|m\rangle \approx \langle m'|1 + i\vec{\Omega}\widehat{\mathbf{J}}|m\rangle =$$

$$= \delta_{m',m} + i\Omega_z m\delta_{m',m} + \frac{i}{2}\Omega_- \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\delta_{m',m+1} +$$

$$+ \frac{i}{2}\Omega_+ \sqrt{(j+m)(j-m+1)}\delta_{m',m-1}. \qquad (5.8)$$

Докажем неприводимость полученного представления для бесконечно малых поворотов. Пусть есть матрица $C_{m'm}$, коммутирующая со всеми матрицами нашего представления, в том числе и с матрицами бесконечно малых поворотов. Если наше представление неприводимо, согласно лемме Шура эта матрица, коммутирующая со всеми неприводимыми представлениями, должна быть кратна единичной.

В силу произвольности вектора $\vec{\Omega}$, матрица C должна коммутировать *с каждой* матрицей J_z, J_x, J_y, а следовательно и с J_z, J_+, J_-. Начнем с матрицы J_z :

$$(\widehat{J}_z\widehat{C} - \widehat{C}\widehat{J}_z)_{m'm} = 0, \quad \rightarrow \quad m'C_{m'm} - mC_{m'm} = 0,$$

или

$$(m'-m)C_{m'm} = 0, \quad \text{или} \quad C_{m'm} = 0, \text{при} \quad m' \neq m.$$

Таким образом, матрица C диагональна. Обозначим ее элементы λ_m, тогда

$$C_{m'm} = \lambda_m \delta_{m'm}. \qquad (5.9)$$

Прокоммутируем теперь ее с матрицей J_+ :

$$(\widehat{J}_+\widehat{C} - \widehat{C}\widehat{J}_+)_{m'm} = 0$$

Учтем теперь вид матрицы J_+ и определение (9) и рассмотрим случай $m' = m+1$. Имеем:

$$\sqrt{(j-m)(j+m+1)}(\lambda_m - \lambda_{m+1}) = 0.$$

Таким образом $\lambda_m = \lambda_{m+1}$, и получаем

$$\lambda_j = \lambda_{j-1} = \lambda_{j-2} = \ldots = \lambda_{-j}. \qquad (5.10)$$

Таким образом, матрица C кратна единичной, что и доказывает неприводимость представления D_j.

Найдем теперь характер, отвечающий в представлении D_j произвольному повороту $R(\vec{\Omega})$. Вспомним, что все элементы класса сопряженных элементов имеют одинаковые характеры. Нетрудно сообразить, что повороты на *один и тот же* угол вокруг *любой* оси принадлежат к одному классу. Поэтому для нахождения интересующего нас характера *достаточно* рассмотреть поворот на угол $\Omega = |\vec{\Omega}|$ вокруг оси z, когда оператор, описывающий этот поворот $exp(i\Omega\hat{J}_z)$, диагонален и его элементы равны:

$$\left(e^{i\Omega\hat{J}_z}\right)_{m,m} = \langle m|e^{i\Omega\hat{J}_z}|m\rangle = e^{im\Omega}. \tag{5.11}$$

Таким образом для характера получаем:

$$\chi_j(\Omega) = \sum_{m=-j}^{j} e^{im\Omega} = \frac{\sin[(j+1/2)\Omega]}{\sin\Omega/2}. \tag{5.12}$$

Внимательный читатель заметил, что мы хотим получить важные для дальнейшего результаты, не отвлекаясь на детали, хотя и подчас весьма важные. Например, мы могли бы рассмотреть интегрирование по группе вращения и доказать ортогональность характеров (12). Однако, для задачи разложения произвольного представления группы вращений на неприводимые нам хватит существенно меньшего, а именно: линейной независимости характеров. Для доказательства этого утверждения предположим противное, т.е.

$$\sum_j \lambda_j\chi_j(\Omega) = 0.$$

Заменим Ω на $\Omega + 2\pi$ и получим

$$\chi_j(\Omega + 2\pi) = \begin{cases} \chi_j(\Omega), & \text{для целого } \ j \\ -\chi_j(\Omega), & \text{для полуцелого } \ j \end{cases} \tag{5.13}$$

Таким образом имеем

$$\sum_{\text{целые}\,j} \lambda_j\chi_j(\Omega) + \sum_{\text{полуцелые}\,j} \lambda_j\chi_j(\Omega) \ = \ 0 \tag{5.14}$$

$$\sum_{\text{целые}\,j} \lambda_j\chi_j(\Omega) - \sum_{\text{полуцелые}\,j} \lambda_j\chi_j(\Omega) \ = \ 0. \tag{5.15}$$

Складывая и вычитая выражения (14) и (15), получаем

$$\sum_{\text{целые}\, j} \lambda_j \chi_j(\Omega) = 0 \tag{5.16}$$

$$\sum_{\text{полуцелые}\, j} \lambda_j \chi_j(\Omega) = 0. \tag{5.17}$$

Перепишем равенство (16) в виде:

$$\begin{gathered} \lambda_0 \cdot 1 + \\ \lambda_1 \cdot e^{i\Omega} + \lambda_1 \cdot 1 + \lambda_1 \cdot e^{-i\Omega} + \\ \lambda_2 \cdot e^{i2\Omega} + \lambda_2 \cdot e^{i\Omega} + \lambda_2 \cdot 1 + \lambda_2 \cdot e^{-i\Omega} + \lambda_2 \cdot e^{-i2\Omega} + \\ \dots \end{gathered}$$

Учитывая линейную независимость тригонометрических функций $exp(im\Omega)$, получаем соотношения

$$\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2 + \dots = 0 \tag{5.18}$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots = 0 \tag{5.19}$$

$$\lambda_2 + \dots = 0 \tag{5.20}$$

$$\dots \tag{5.21}$$

Вычитая из уравнения (18) (19), из (19) (20) и т.д. имеем:

$$\lambda_0 = 0, \quad \lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = 0, \quad \dots \tag{5.22}$$

Упражнение.
Доказать равенство нулю коэффициентов λ_j для полуцелых значений j.

Тем самым доказана линейная независимость характеров $\chi_j(\Omega)$ группы вращений O_3.

5.2 Задача сложения моментов. Прямое произведение представлений

Задача сложения моментов встречается всегда, когда рассматривается квантово-механическая система, состоящая из слабо взаимодействующих подсистем. Рассмотрим конкретную задачу о двух подсистемах. Математически эта задача описывается гамильтонианом,

имеющим вид:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \widehat{V}, \tag{5.23}$$

где $\widehat{H}_1$ и $\widehat{H}_2$ - гамильтонианы обеих подсистем, а оператор $\widehat{V}$, описывающий взаимодействие подсистем, считается малым, так что при решении нашей задачи можно воспользоваться стационарной теорией возмущений.

Прежде чем перейти к формальному решению задачи, вспомним несколько примеров.

1. Гелие-подобный атом с достаточно большим зарядом $Z \gg 1$ описывается кулоновским гамильтонианом, в котором

$$\widehat{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}; \quad \widehat{H}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}; \quad \widehat{V} = \frac{1}{r_{12}}. \tag{5.24}$$

2. Задача о тонкой структуре уровней энергии щелочного атома. В этом случае считается, что внешний электрон находится в поле, создаваемом ядром и электронным остатком, тогда

$$\widehat{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r); \quad \widehat{H}_2 = 0; \quad \widehat{V} = \frac{U'(r)\mathbf{LS}}{2m^2c^2r}. \tag{5.25}$$

3. В задаче о сверхтонкой структуре основного уровня энергии атома водорода имеем:

$$\widehat{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_1}; \quad \widehat{H}_2 = 0; \quad \widehat{V} = \frac{16\pi}{3a_{\text{Б}}^3}\mathbf{si}. \tag{5.26}$$

Очевидно, гамильтонианы $\widehat{H}_1$ и $\widehat{H}_2$, как операторы, действуют только на соответсвующие им волновые функции независимо друг от друга: они действуют на разные переменные, которые будем обозначать ξ и η. Пусть от совокупности переменных ξ зависит волновая функция первой подсистемы, а от совокупности переменных η – волновая функция второй подсистемы. Т.е. в первом примере $\xi \to \mathbf{r}_1, \quad \eta \to \mathbf{r}_2$.

Во втором примере $\xi \to \mathbf{r}$, η спиновая переменная электрона σ.

Наконец, в третьем примере $\xi \to \mathbf{r}, \sigma_e, \quad \eta \to \sigma_p$ (спиновая переменная протона).

Важно подчеркнуть, что во всех наших примерах каждая из подсистем и вся система в целом обладают сохраняющимся моментом импульса:

1. $\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}_2$ – соответственно моменты первого и второго электронов, и $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ – суммарный орбитальный момент иона.

2. $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ – орбитальный и спиновый моменты электрона, и $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ – полный момент импульса электрона.

3. $\mathbf{s}$, $\mathbf{i}$ – спины электрона и протона и $\mathbf{F} = \mathbf{s} + \mathbf{i}$ – полный момент атома водорода.

Имея в виду эти примеры, будем считать, что и в общем случае каждая из подсистем обладает сохраняющимися моментами $\widehat{\mathbf{J}}_1$ и $\widehat{\mathbf{J}}_2$, а вся система обладает сохраняющимся полным моментом $\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{J}}_1 + \widehat{\mathbf{J}}_2$.

С учетом взаимодействия $\widehat{V}$ моменты подсистем перестают сохраняться, поскольку

$$[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{J}}_1] = [\widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \widehat{V}, \widehat{\mathbf{J}}_1] = [\widehat{V}, \widehat{\mathbf{J}}_1] \neq 0; \quad [\widehat{H}, \widehat{\mathbf{J}}_2] = [\widehat{V}, \widehat{\mathbf{J}}_2] \neq 0. \quad (5.27)$$

При нахождении собственных значений энергии и собственных состояний системы будем считать применимой стационарную теорию возмущений, выбрав в качестве невозмущенного гамильтониана

$$\widehat{H}_0 = \widehat{H}_1(\xi) + \widehat{H}_2(\eta). \quad (5.28)$$

При таком выборе гамильтониана $\widehat{H}_0$ невозмущенная задача

$$\widehat{H}_0 \Phi^{(0)} = E^{(0)} \Phi^{(0)} \quad (5.29)$$

допускает разделение переменных:

$$\begin{aligned} \Phi^{(0)}(\xi, \eta) &= F(\xi) G(\eta) \\ \widehat{H}_1 F(\xi) = \varepsilon_1 F(\xi); &\quad \widehat{H}_2 G(\eta) = \varepsilon_2 G(\eta); \\ E^{(0)} &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \end{aligned} \quad (5.30)$$

где ε_1 и ε_2 – соответственно уровни энергии первой и второй подсистем.

Используя представления, изложенные в начале параграфа, можно охарактеризовать ε_1, ε_2, F и G квантовыми числами j_1, m_1, j_2, m_2 :

$$\begin{aligned} E^{(0)}_{j_1, j_2} &= \varepsilon_{j_1} + \varepsilon_{j_2}; \\ \Phi^{(0)}_{j_1, m_1; j_2, m_2} &= F_{j_1, m_1}(\xi) G_{j_2, m_2}.(\eta). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Таким образом, кратность вырождения невозмущенного уровня энергии $E^{(0)}_{j_1,j_2}$ равна

$$\text{Кратность вырождения} = (2j_1+1)(2j_2+1). \tag{5.32}$$

Для эффективного применения теории возмущений для вырожденного спектра необходимо угадать правильные волновые функции нулевого приближения. Мы полагаем, что читатель знаком с решением этой задачи в курсе квантовой механики: правильные функции нулевого приближения характеризуются определенными значениями квантовых чисел J, M_J, описывающими квадрат и z-проекцию полного (результирующего) момента $\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{J}}_1 + \widehat{\mathbf{J}}_2$. При этом число J может принимать значения

$$|j_1 - j_2| \le J \le j_1 + j_2. \tag{5.33}$$

Таким образом, невозмущенный уровень энергии расщепляется на подуровни, число которых равно числу возможных значений полного момента J (33). Каждый из получившихся подуровней остается $(2J+1)$-кратно вырожденным.

Теперь получим этот уже известный из квантовой механики результат с помощью методов теории групп.

Используем симметрию задачи O_3.

Очевидно, что набор функций $\Phi^{(0)}_{j_1,m_1;j_2,m_2}$ образует базис некоторого представления группы O_3. Поскольку набор сомножителей $F_{j_1,m_1}(\xi)$ и $G_{j_2,m_2}\cdot(\eta)$ также дают базис некоторых (причем неприводимых) представлений группы O_3, это новое представление принадлежит к специальному классу представлений, называемых *прямым произведением* представлений.

Для данного конкретного случая это прямое произведение представлений обозначается

$$D_{j_1} \otimes D_{j_2}. \tag{5.34}$$

Это представление приводимо и нам предстоит выяснить, на какие неприводимые представления оно разлагается.

Для решения этой задачи достаточно знать характер нашего прямого произведения, описывающего поворот на угол φ.

Докажем, что имеет место следующий очень важный результат:

Характер, отвечающий в прямом произведении представлений некоторому элементу G, равен произведению характеров, которые в представлениях "1" и "2" отвечают тому же элементу G.

Целесообразно рассмотреть несколько более общий случай. Пусть имеется два набора базисных функций $\{\psi_i^{(A)}\}$ и $\{\psi_j^{(B)}\}$, зависящих от различных аргументов и осуществляющих, вообще говоря, различные представления *одной и той же* группы $\mathcal{G}$ и описываемое матрицами $||A(G)||$ и $||B(G)||$:

$$\psi_i^{(A)} \to A_{ki}(G)\psi_k^{(A)}; \quad \psi_j^{(B)} \to B_{lj}(G)\psi_l^{(B)}. \tag{5.35}$$

При этом произведение базисных функций преобразуется так:

$$\psi_i^{(A)}\psi_j^{(B)} \to A_{ki}(G)\psi_k^{(A)}B_{lj}(G)\psi_l^{(B)} = A_{ki}(G)B_{lj}(G)\psi_k^{(A)}\psi_l^{(B)}, \tag{5.36}$$

и, таким образом, матрица, отвечающая преобразованию новых базисных функций $\psi_i^{(A)}\psi_j^{(B)}$ имеет вид:

$$C_{kl;ij}(G) = A_{ki}(G)B_{lj}(G). \tag{5.37}$$

Роль левого и правого индексов теперь играет набор двух чисел, соответственно, k,l и i,j. Тем самым след матрицы C, или характер соответствующий данному элементу G имеет вид:

$$\chi_{A\otimes B}(G) = \sum_{k,l} C_{kl;kl}(G) = \sum_{k,l} A_{kk}(G)B_{ll}(G) =$$

$$\sum_k (A_{kk}(G)) \sum_l (B_{ll}(G)) = \chi_A(G)\cdot\chi_B(G), \tag{5.38}$$

и наше утверждение доказано.

Возвращаясь к исходной задаче, имеем:

$$\chi(\varphi) = \chi_{j_1}(\varphi)\chi_{j_2}(\varphi). \tag{5.39}$$

Подставляя выражение (12) для соответствующих характеров, получаем

$$\chi(\varphi) = \sum_{m_1,m_2} e^{i(m_1+m_2)\varphi}. \tag{5.40}$$

Удобно каждое слагаемое в сумме (40) описывать точкой на плоскости m_1m_2, как показано на рисунке 5.1 а).

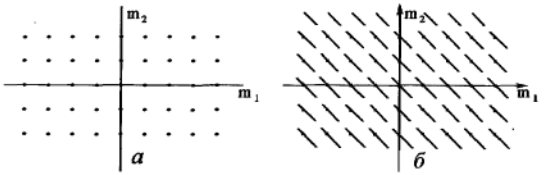


Рисунок 5.1: Состояния прямого произведения на плоскости m_1m_2, для $j_1 = 4$, $j_2 = 2$.

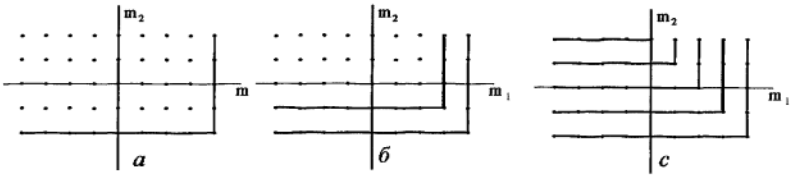


Рисунок 5.2: Линии "сложения" на плоскости m_1m_2, отвечающие определенному значению полного момента и, соответственно, неприводимого представления.

Теперь нам необходимо представить выражение (40) в виде суммы $\chi_J(\varphi)$. Поступим следующим образом. Проведем на плоскости m_1m_2 штриховые прямые, отвечающие уравнению $m_1 + m_2 = M = const$ (Рис. 5.1 б) Теперь выберем по одной точке с каждой из этих прямых. Например, те, которые лежат на жирной линии (Рис. 5.2 а). Сумма соответствующих слагаемых равна

$$\sum_{m_1,m_2} e^{i(m_1+m_2)\varphi} = \sum_{M=-(j_1+j_2)}^{M=j_1+j_2} e^{iM\varphi} = \chi_{j_1+j_2}(\varphi). \qquad (5.41)$$

После этого выберем точки, лежащие на соседней жирной линии (Рис. 5.2 б), и получим $\chi_{j_1+j_2-1}(\varphi)$.

Продолжая подобным образом, получим

$$\chi_{j_1+j_2-2}(\varphi),\ \chi_{j_1+j_2-3}(\varphi),\ \ldots \chi_{|j_1-j_2|}(\varphi).$$

Поскольку характеры линейно независимы, полученное разложение *единственно*.

Итак, исходное прямое произведение представлений разлагается на неприводимые следующим образом:

$$D_{j_1} \otimes D_{j_2} = D_{j_1+j_2} \oplus D_{j_1+j_2-1} \oplus \ldots \oplus D_{|j_1-j_2|}, \qquad (5.42)$$

т.е. представляется в виде *прямой суммы* неприводимых представлений, в которой *каждое* неприводимое представление с определенным суммарным моментом встречается только один раз.

Для реализации соотношения (42) нужно найти базис, в котором матрицы $||D_{j_1} \otimes D_{j_2}||$ имеют блочный вид. Он нам известен – это базис $\Phi_{J,M}$ собственных функций результирующего момента $\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{J}}_1 + \widehat{\mathbf{J}}_2$, где J – квантовое число квадрата результирующего момента, а M – квантовое число его проекции.

Переход от одного базиса к другому осуществляется, как известно, с помощью так называемых коэффициентов Клебша-Гордана (или коэффициентов векторного сложения моментов) $C^{JM}_{m_1 m_2}$:

$$\Phi_{J,M} = \sum_{m_1+m_2=M} C^{JM}_{m_1 m_2} \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2}. \tag{5.43}$$

Коэффициенты $C^{JM}_{m_1 m_2}$: вещественны, поэтому обратный переход (к "старому" базису) имеет вид: [2]

$$\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} = \sum_{J,M} C^{JM}_{m_1 m_2} \Phi_{J,M}. \tag{5.44}$$

Таким образом имеем:

$$C^{-1} \cdot D_{j_1} \otimes D_{j_2} \cdot C = \begin{pmatrix} \boxed{D_{j_1+j_2}} & & \\ & \boxed{\begin{matrix} D_{j_1+j_2-1} \\ \cdot \end{matrix}} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}. \tag{5.45}$$

5.3 Понятие неприводимого тензорного оператора

Пусть нас интересуют матричные элементы электрического дипольного, магнитного дипольного или электрического квадрупольного мо-

[2] Так как оба базиса ортонормированы, а C – унитарная матрица и $C^{-1} = C^{+} = \widetilde{C}$ в силу вещественности. Транспонированию отвечает тот факт, что в формуле (43) суммирование проводится по нижнему индексу, а в (44) – по верхнему.

мента. При вращениях трехмерного пространства три упомянутые момента преобразуются по неприводимым представлениям группы O_3 (первые два по D_1, а третий по D_2). Поэтому представляется целесообразным рассмотреть более общий случай так называемого неприводимого тензорного оператора T^{λ}_{μ}, компоненты которого $-\lambda \leq \mu \leq +\lambda$ преобразуются по неприводимому представлению группы O_3.

В первой главе мы видели, что матрица ортогонального преобразования компонент радиус-вектора дает представление группы вращений O_3 (см., формулу (1.24)). Эти рассуждения были нами развиты в первом параграфе главы 5. Таким образом, мы можем сказать, что *для любого трехмерного пространства* преобразование базисных векторов может быть описано *одинаковыми* матрицами, т.е. *все* представления такого рода *эквивалентны*. Это позволяет сделать важный вывод.

Матрицы третьего ранга дают неприводимое представление в пространстве состояний с $j = 1$. Следовательно и преобразование компонент радиус-вектора осуществляется *этими же* матрицами, а сами компоненты можно рассматривать как базисные векторы, соответствующие моменту $j = 1$. Иными словами, компоненты радиус-вектора $x_i \propto |j, m\rangle$. Однако, x_i – числа, а $|j, m\rangle$ – векторы, поэтому, чтобы установить необходимые соотношения, следует сравнить проекции x_i на базисные векторы декартовой системы координат с соответствующими проекциями $|j, m\rangle$, которые есть не что иное, как сферические функции $Y_{jm}(\theta, \varphi)$.

Сразу же замечаем, что x_i – действительны, тогда как $Y_{jm}(\theta, \varphi)$ – комплексны. Поскольку все эквивалентные представления связаны между собой унитарным преобразованием, установим его для нашего случая. Легко видеть, что нам необходимо перейти от декартовых к "сферическим" компонентам:

$$\rho_0 = z, \quad \rho_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy), \tag{5.46}$$

что осуществляется с помощью матрицы

$$C = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (5.47)$$

Тогда видно, что $\rho_m \propto Y_{1,m}(\theta, \varphi)$.

Исходя из этих соображений легко получить теперь выражение для матрицы представления $D^{(1)}$ поворота на угол β относительно оси y: $D^{(1)}(\beta) = C^+ AC$.

$$D^{(1)}(\beta) = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \cdot$$

$$\cdot \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\beta}{\sqrt{2}} & \frac{-\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \cos\beta & \frac{-\sin\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos\beta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos\beta}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \qquad (5.48)$$

Итак, мы видим, что компоненты радиус-вектора (а, значит, и *любого* 3-мерного вектора) в сферическом базисе преобразуются как сферические функции момента $j = 1$, то есть посредством оператора поворота $R_{\mathbf{n}}(\Omega)$.

Перейдем теперь к тензору второго ранга. Как показано в §1.4, матрица 9x9 оказалась приводимой: 9-мерное пространство разбилось на три инвариантных подпространства: одномерное (скаляр), трехмерное (вектор, точнее – псевдовектор) и 5-мерное, соответствующее преобразованию *пяти* линейно независимых компонент симметричного тензора второго ранга. Вновь, как и для 3-мерного вектора, мы понимаем, что эти матрицы 5x5 должны быть эквивалентны матрицам неприводимого представления $D^{(2)}$. Действительно, переходя к сферическим компонентам, получаем:

$$\begin{aligned} T_{00} &\longrightarrow \rho_0\rho_0 \sim \cos^2\theta \propto Y_{2,0}(\theta,\varphi) \\ T_{0,+1} &\longrightarrow \rho_0\rho_{+1} \sim \cos\theta\sin\theta e^{+i\varphi} \propto Y_{2,+1}(\theta,\varphi) \\ T_{+1,+1} &\longrightarrow \rho_{+1}\rho_{+1} \sim \sin^2\theta e^{+2i\varphi} \propto Y_{2,+2}(\theta,\varphi). \end{aligned} \qquad (5.49)$$

Продолжая процедуру, можно показать, что 7 линейно независимых компонент симметричного тензора третьего ранга преобразуется в соответствии с представлениями $D^{(3)}$ и т.д.

Теперь мы готовы ввести понятие *неприводимого тензорного оператора.*

Совокупность $(2\lambda+1)$ *операторов* T^{λ}_{μ} $(-\lambda \le \mu \le \lambda)$ *называется неприводимым тензорным опрератором ранга* λ*, если они преобразуются при вращениях согласно неприводимому представлению* $D^{(\lambda)}$ *группы вращений.*

Иными словами

$$\widehat{R}T^{\lambda}_{\mu}\widehat{R}^{-1} = \sum_{\mu'} T^{\lambda}_{\mu'} D^{(\lambda)}_{\mu'\mu}. \tag{5.50}$$

Упражнение.

Показать, что произвольный 3-мерный тензор ранга k можно представить в виде прямой суммы неприводимых тензоров

$$T_{i_1,i_2,\ldots i_k} = \sum_{0\le J\le k} \oplus T^{J}_{M}.$$

5.4 Теорема Вигнера-Эккарта

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle \psi_{j_2 m_2} | T^{\lambda}_{\mu} | \psi_{j_1 m_1} \rangle. \tag{5.51}$$

Получим для начала ряд важных вспомогательных соотношений.

Пусть заданы два набора базисных функций некоторых неприводимых представлений *одной и той же* группы f_i и g_j, причем f_i преобразуется посредством матриц $A_{ik}(G)$, а g_j – матриц $B_{jl}(G)$. Рассмотрим скалярное произведение $\langle g_j | f_i \rangle = C_{ji}$.

Совершим в скалярном произведении преобразование симметрии G:

$$C_{ji} = \langle \sum_k B_{kj}(G) g_k | \sum_l A_{li}(G) f_l \rangle = \sum_{k,l} B^{*}_{kj}(G) A_{li}(G) \langle g_k | f_l \rangle =$$

$$= \sum_{k,l} B_{jk}(G^{-1}) A_{li}(G) C_{kl}.$$

Последнее из равенств можно записать так:

$$C = B^{-1}(G) C A(G). \tag{5.52}$$

Или, умножая обе части равенства (52) на $B(G)$, имеем:

$$B \cdot C = C \cdot A$$

Если A и B – различные неэквивалентные представления, то $C = 0$ и $\langle g_j | f_i \rangle = 0$.

Если же $A = B$, т.е. f_i и g_j – преобразуются по одинаковому представлению, то $C = \lambda E$ и

$$\langle g_j | f_i \rangle = \lambda \delta_{ji}. \tag{5.53}$$

Теперь мы можем вернуться к нашему матричному элементу (51). Рассмотрим выражение

$$T^{\lambda}_{\mu} \psi_{j_1 m_1}.$$

Казалось бы, это произведение базисных функций двух неприводимых представлений $D^{(\lambda)}$ и $D^{(j_1)}$, с которыми мы встречались в задаче сложения моментов и мы могли бы получающееся прямое произведение представлений разложить на неприводимые

$$D^{(\lambda)} \otimes D^{(j_1)} = D^{(\lambda + j_1)} \oplus D^{(\lambda + j_1 - 1)} \oplus \ldots$$

Однако это не так. В задаче сложения моментов перемножающиеся волновые функции зависели от разных переменных и мы имели $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ линейно независимых функций. Из-за того, что $(2\lambda + 1)$ операторов T^{λ}_{μ} действуют на функцию ψ_{j_1, m_1}, количество линейно-независимых может оказаться меньше, чем $(2\lambda + 1)(2j_1 + 1)$.

В задаче сложения моментов приводимость исходного представления реализовывалась в базисе собственных векторов суммарного момента $\Phi_{J,M}$, которые выражались в виде линейных комбинаций исходных базисных функций (см., формулу (43)). Здесь мы поступим следующим образом. Составим *формально* выражение, аналогичное (43):

$$\widetilde{\Phi}_{J,M} = \sum_{\mu, m_1} C^{JM}_{\mu, m_1} \widehat{T}^{\lambda}_{\mu} \psi_{j_1 m_1}. \tag{5.54}$$

Покажем, что функции (54) при вращениях преобразуются по представлению $D^{(J)}$. Обратим формулу (54):

$$\widehat{T}^{\lambda}_{\mu} \psi_{j_1 m_1} = \sum_{J, M} \mathrm{C}^{JM}_{\mu, m_1} \widetilde{\Phi}_{J,M}. \tag{5.55}$$

Совершим в функции $\widetilde{\Phi}_{J,M}$ преобразование симметри G:

$$\widehat{G}\widetilde{\Phi}_{J,M} = \sum_{\mu,\mu'} \sum_{m_1,m_1'} A^{(\lambda)}_{\mu',\mu} A^{(j_1)}_{m_1',m_1} \widehat{T}^{\lambda}_{\mu'} \psi_{j_1 m_1'} =$$

$$= \sum_{\mu,\mu'} \sum_{m_1,m_1'} \sum_{J,M} \mathrm{C}^{J'M'}_{\mu',m_1'} A^{(\lambda)}_{\mu',\mu} A^{(j_1)}_{m_1',m_1} \widetilde{\Phi}_{J',M'}. \qquad (5.56)$$

В точности такие же формулы мы получили бы, если бы написали, как преобразуется при произвольном повороте $\Phi_{J,M}$, отвечающая сложению моментов λ и j_1. Поэтому формула (56) должна свернуться в

$$\widehat{G}\widetilde{\Phi}_{J,M} = \sum_{M'} A^{(J)}_{M',M} \widetilde{\Phi}_{J',M'}, \qquad (5.57)$$

так как $\Phi_{J,M}$ преобразуется по представлению $D^{(J)}$.

Таким образом, используя формулу (55), имеем:

$$\langle \psi_{j_2 m_2} | \widehat{T}^{\lambda}_{\mu} | \psi_{j_1 m_1} \rangle = \sum_{J,M} C^{JM}_{\mu,m_1} \langle \psi_{j_2 m_2} | \widetilde{\Phi}_{J,M} \rangle = \gamma C^{j_2 m_2}_{\lambda\mu,j_1,m_1}. \qquad (5.58)$$

Постоянная γ, очевидно, зависит от вида неприводимого тензорного оператора $\widehat{T}^{\lambda}_{\mu}$ и функций $\psi_{j_2 m_2}$ и $\psi_{j_1 m_1}$, т.е. зависит от λ, j_1, j_2 и может быть обозначена как

$$\gamma = \langle j_2 || T_{\lambda} || j_1 \rangle. \qquad (5.59)$$

Эту величину называют *приведенным матричным элементом.*

Таким образом, результат этого параграфа можно записать следующим образом:

$$\langle \psi_{j_2 m_2} | \widehat{T}^{\lambda}_{\mu} | \psi_{j_1 m_1} \rangle = \langle j_2 || T_{\lambda} || j_1 \rangle C^{j_2 m_2}_{\lambda\mu,j_1,m_1}. \qquad (5.60)$$

Соотношение (60) и носит название теоремы Вигнера-Эккарта. Формула (60) связывает различные матричные элементы, отличающиеся проекциями m_2, μ, m_1. Из теоремы Вигнера-Эккарта и следуют правила отбора. Действительно, для того, чтобы исходный матричный элемент был отличен от нуля, необходимо, чтобы не равнялся нулю соответствующий коэффициент Клебша-Гордана. А

именно, чтобы моменты λ и j_1 могли бы сложиться в момент j_2. Известно, что коэффициент Клебша-Гордана отличен от нуля, если из величин λ, j_1 и j_2 можно построить треугольник (быть может, вырожденный).

В связи с рассмотренным выводом хотелось бы сделать несколько замечаний. Как мы уже говорили, количество линейно-независимых функций $\widehat{T}^{\lambda}_{\mu}\psi_{jm}$, вообще говоря, может оказаться меньше, чем $(2\lambda+1)(2j+1)$.

Пусть число линейно-независимых функций меньше указанного числа. В этом случае некоторые из введенных нами функций $\widetilde{\Phi}_{J,M}$ будут равны нулю (причем при *всех допустимых* $-J \leq M \leq J$).

Проиллюстрируем это обстоятельство на простом примере.

Рассмотрим одноэлектронный атом, а в качестве неприводимого тензорного оператора оператор электрического дипольного момента $\hat{\mathbf{d}} = e\hat{\mathbf{r}}$. Пусть $j_1 = l_1 = 1$, тогда

$$\begin{array}{rcl} d_\mu & = & erY_{1\mu}(\theta,\varphi) \\ \psi_{1m_1} & = & R(r)Y_{1m_1}(\theta,\varphi) \end{array}, \tag{5.61}$$

и совокупность

$$d_\mu\psi_{1m_1} = erR(r)Y_{1m_1}(\theta,\varphi)Y_{1\mu}(\theta,\varphi)$$

будет соответствовать не 3x3 = 9, а всего лишь 6 линейно-независимых функций. При разбиении на неприводимые представления, получилось только два:

$$D^{(2)} \oplus D^{(0)}.$$

Отсутствие представления $D^{(1)}$ означает, что в данном случае

$$\widetilde{\Phi}_{1,M} = 0.$$

Упражнение.
Используя теорему Вигнера-Эккарта, показать, что в базисе состояний атома $|L,M\rangle$ имеет место равенство операторов:

$$3n_in_k - \delta_{ik} = -\frac{2}{(2L+3)(2L-1)}\left[\frac{3}{2}(L_iL_k + L_kL_i) - L(L+1)\delta_{ik}\right],$$

где n_i –компоненты единичного вектора.

ГЛАВА 6

ГРУППА O_4 (SO_4) И СКРЫТАЯ СИММЕТРИЯ АТОМА ВОДОРОДА

6.1 Группа O_4 и ее неприводимые представления

В качестве группы более широкой, чем O_3 (о таких группах часто говорят как о высших симметриях) мы обсудим группу четырехмерных вращений. Она важна во многих отношениях. Во-первых, это группа скрытой симметрии атома водорода. Во-вторых, легко увидеть связь этой группы с группой Лоренца, если ввести чисто мнимую координату [1].

$$x_4 = ict. \tag{6.1}$$

Имеются и другие соображения.

Будем под группой O_4 понимать группу преобразований в 4-мерном пространстве x_1, x_2, x_3, x_4, сохраняющих неизменной квадратичную форму

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2. \tag{6.2}$$

Этот факт делает задачу изучения группы O_4 очень похожей на рассмотренную в предыдущей главе. Так же как и в предыдущей главе проделаем (в 4-мерном пространстве) преобразования, близкие к тождественному и посмотрим, что произойдет с четырехмер-

[1] Отметим, что 40 лет назад в томе "Теория поля" Л.Ландау и Е.Лифшица и в соответствующем физтеховском курсе теоретической физики использовалась координата x_4, а не $x_0 = ct$, используемая ныне.

ной скалярной функцией $\Psi(x_1, x_2, x_3, x_4)$ при бесконечно малых четырехмерных поворотах.

Сперва определим, от какого числа параметров должна зависеть группа O_4. Рассмотрим даже более общий случай – группы O_n. Матрица преобразования, сохраняющая сумму квадратов компонент вектора, называется ортогональной и обладает ортонормированными строками (или столбцами). Таким образом, на n^2 элементов матрицы наложено

$$n + \frac{n(n-1)}{2} \tag{6.3}$$

условий. Тем самым число свободных параметров у ортогональной матрицы равно

$$n^2 - n - \frac{n(n-1)}{2} = \frac{n(n-1)}{2},$$

что дает известный результат: 3 для группы трехмерных вращений O_3 и 6 для группы четырехмерных вращений O_4 [2].

Нам надо как-то обобщить результат, полученный для трехмерного случая

$$\psi'(x_1, x_2, x_3) \approx (1 + i\vec{\omega}\widehat{\mathbf{L}})\psi(x_1, x_2, x_3)$$

на четырехмерный. Перепишем это соотношение следующим образом:

$$\psi'(x_1, x_2, x_3) = (1 + i\omega_{12}\widehat{M}_{12} + \omega_{31}\widehat{M}_{31} + \omega_{23}\widehat{M}_{23})\psi(x_1, x_2, x_3), \tag{6.4}$$

где

$$\begin{array}{lll} \omega_{12} = \omega_z & \omega_{31} = \omega_y & \omega_{23} = \omega_x \\ \widehat{M}_{12} = \widehat{L}_z & \widehat{M}_{31} = \widehat{L}_y & \widehat{M}_{23} = \widehat{L}_x. \end{array} \tag{6.5}$$

Оператор бесконечно малого 3-мерного поворота в этих обозначениях имеет вид:

$$1 + \frac{i}{2}\sum_{\alpha,\beta}\omega_{\alpha\beta}\widehat{M}_{\alpha\beta}, \tag{6.6}$$

если договоримся, что

$$\omega_{\alpha\beta} = -\omega_{\beta\alpha}, \quad \widehat{M}_{\alpha\beta} = -\widehat{M}_{\beta\alpha}.$$

[2] Напомним, что группа Лоренца также зависит от 6 параметров.

Теперь мы готовы написать оператор бесконечно малого 4-мерного поворота:

$$1+\frac{i}{2}\sum_{1\le\alpha,\beta\le 4}\omega_{\alpha\beta}\widehat{M}_{\alpha\beta}, \tag{6.7}$$

где

$$\widehat{M}_{\alpha\beta}=x_\alpha\hat{p}_\beta-x_\beta\hat{p}_\alpha\equiv -i\left(x_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}-x_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right). \tag{6.8}$$

Для генераторов 4-мерной группы вращений имеем следующие коммутационные соотношения:

$$\begin{matrix}\left[\widehat{M}_{12},\widehat{M}_{13}\right]=i\widehat{M}_{23} & \left[\widehat{M}_{12},\widehat{M}_{14}\right]=i\widehat{M}_{24} & \text{и т.д.}\\ \left[\widehat{M}_{12},\widehat{M}_{34}\right]=0 & \left[\widehat{M}_{13},\widehat{M}_{24}\right]=0 & \left[\widehat{M}_{14},\widehat{M}_{23}\right]=0\end{matrix}. \tag{6.9}$$

Введем линейные комбинации генераторов

$$\widehat{J}_1^{(1)}=\frac{\widehat{M}_{23}+\widehat{M}_{14}}{2},\quad \widehat{J}_2^{(1)}=\frac{\widehat{M}_{31}+\widehat{M}_{24}}{2},\quad \widehat{J}_3^{(1)}=\frac{\widehat{M}_{12}+\widehat{M}_{34}}{2},$$

$$\widehat{J}_1^{(2)}=\frac{\widehat{M}_{23}-\widehat{M}_{14}}{2},\quad \widehat{J}_2^{(2)}=\frac{\widehat{M}_{31}-\widehat{M}_{24}}{2},\quad \widehat{J}_3^{(2)}=\frac{\widehat{M}_{12}-\widehat{M}_{34}}{2}. \tag{6.10}$$

Для этих генераторов имеют место коммутационные соотношения, которые легко проверить:

$$\left[\widehat{J}_\alpha^{(1)},\widehat{J}_\beta^{(2)}\right]=0,\quad \text{при всех}\quad \alpha=1,2,3;\quad \beta=1,2,3.$$

$$\left[\widehat{J}_\alpha^{(1)},\widehat{J}_\beta^{(1)}\right]=ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{J}_\gamma^{(1)},\quad \left[\widehat{J}_\alpha^{(2)},\widehat{J}_\beta^{(2)}\right]=ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{J}_\gamma^{(2)}. \tag{6.11}$$

В дальнейшем для генераторов группы целесообразно использовать другие обозначения:

$$\begin{matrix}\widehat{L}_1\equiv\widehat{L}_x=\widehat{M}_{23};\quad \widehat{L}_2\equiv\widehat{L}_y=\widehat{M}_{31};\quad \widehat{L}_3\equiv\widehat{L}_z=\widehat{M}_{12};\\ \widehat{N}_1\equiv\widehat{N}_x=\widehat{M}_{14};\quad \widehat{N}_2\equiv\widehat{N}_y=\widehat{M}_{24};\quad \widehat{N}_3\equiv\widehat{N}_z=\widehat{M}_{34};\end{matrix} \tag{6.12}$$

и аналогичные обозначения для параметров

$$\begin{matrix}\omega_1\equiv\omega_x=\omega_{23};\quad \omega_2\equiv\omega_y=\omega_{31};\quad \omega_3\equiv\omega_z=\omega_{12};\\ \rho_1\equiv\rho_x=\omega_{14};\quad \rho_2\equiv\rho_y=\omega_{24};\quad \rho_3\equiv\rho_z=\omega_{34}.\end{matrix} \tag{6.13}$$

Тогда для оператора бесконечно малого поворота (7) имеем:

$$1+\frac{i}{2}\sum_{\alpha,\beta}\omega_{\alpha,\beta}\widehat{M}_{\alpha,\beta}=1+i(\vec{\omega}+\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}+i(\vec{\omega}-\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}, \tag{6.14}$$

что можно переписать (с точностью до квадратичных членов) так:

$$\left\{1+i(\vec{\omega}+\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}\right\}\left\{1+i(\vec{\omega}-\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}\right\}. \tag{6.15}$$

Сомножители коммутируют и для конечных углов поворота имеем:

$$\widehat{R}=e^{i(\vec{\omega}+\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}}\cdot e^{i(\vec{\omega}-\vec{\rho})\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}}. \tag{6.16}$$

Рассмотрим выражение (16) более подробно. Оно представляет собой произведение двух взаимно коммутирующих экспонент. Представим себе два различных элемента группы O_4. Они могут быть заданы двумя векторами: $\vec{\omega}$ и $\vec{\rho}$:

$$\vec{\omega}_1,\ \vec{\rho}_1 \quad \text{и} \quad \vec{\omega}_2,\ \vec{\rho}_2.$$

Если ввести векторы

$$\vec{\varphi}^{(1)}=\vec{\omega}_1+\vec{\rho}_1;\quad \vec{\varphi}^{(2)}=\vec{\omega}_1-\vec{\rho}_1, \tag{6.17}$$

то задание элемента группы O_4 (точнее, группы SO_4) сводится к заданию элементов *двух групп* O_3 (точнее, SO_3), причем в одной из них (назовем ее "первой") элемент задается углом поворота $\vec{\varphi}^{(1)}$, а в другой (назовем ее "второй") – углом поворота $\vec{\varphi}^{(2)}$. Нетрудно сообразить, что в силу коммутативности экспонент, отвечающих этим двум группам O_3, произведению двух элементов группы O_4 (заданному векторами $\vec{\omega}_1,\ \vec{\rho}_1$ и $\vec{\omega}_2,\ \vec{\rho}_2$ и тем самым векторами $\vec{\varphi}^{(1)}$ и $\vec{\varphi}^{(2)}$) будет отвечать выражение:

$$\widehat{R}=\left(e^{i\vec{\varphi}_2^{(1)}\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}}\cdot e^{i\vec{\varphi}_1^{(1)}\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}}\right)\cdot\left(e^{i\vec{\varphi}_2^{(2)}\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}}\cdot e^{i\vec{\varphi}_1^{(2)}\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}}\right)=e^{i\vec{\varphi}_3^{(1)}\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}}\cdot e^{i\vec{\varphi}_3^{(2)}\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}}. \tag{6.18}$$

Процесс композиции в каждой из двух групп O_3 происходит независимо. Таким образом, группа O_4 эквивалентна одновременному заданию *двух коммутирующих друг с другом* групп O_3. Говорят, что O_4 равна прямому произведению двух групп O_3:

$$O_4=O_3\otimes O_3. \tag{6.19}$$

Чтобы прояснить понятие прямого произведения двух групп, рассмотрим два примера.

1) *Полная ортогональная группа* O_3.

Мы подробно рассматривали ее подгруппу O_3^+ (SO_3), состоящую из чистых вращений. Рассмотрим произвольный элемент группы O_3. Ему отвечает некоторая матрица 3x3, описывающая преобразование координат x, y, z. Как известно, определитель ортогональной матрицы равен ± 1. Если он равен $+1$, мы имеем дело с чистым поворотом. Если же он равен -1, то соответствующую матрицу можно представить в виде:

$$\begin{pmatrix} . \\ 3\times 3 \\ . \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} . \\ R(\vec{\omega}) \\ . \end{pmatrix}, \tag{6.20}$$

где определитель $det||R(\vec{\omega})|| = 1$. Таким образом, произвольный элемент ортогональной группы есть *либо чистый поворот*, либо есть *произведение* операции инверсии $\hat{I}$ на чистый поворот:

$$G = \hat{I}\hat{R} = \hat{R}\hat{I}. \tag{6.21}$$

Таким образом, группа O_3 равна $SO_3 \otimes C_i$, где C_i – группа инверсии: (E, I).

2) *Группа* C_{2v}.

Поскольку все элементы этой группы взаимно коммутируют, ее можно представить как прямое произведение:

$$(E, \sigma_1) \otimes (E, \sigma_2). \tag{6.22}$$

Действительно, перемножая попарно элементы "первого" и "второго" сомножителей, получим все 4 элемента группы C_{2v}:

$$E,\ \sigma_1,\ \sigma_2,\ \sigma_1\sigma_2 = C_2.$$

Теперь вернемся к нашей группе O_4:

$$O_4 = O_3 \otimes O_3. \tag{6.23}$$

В силу независимости каждой из двух групп O_3 мы можем для построения неприводимых представлений группы O_4 взять базисные

функции в виде произведения двух независимых сомножителей:

$$\psi^{(1)}_{j_1,m_1} \cdot \psi^{(2)}_{j_2,m_2}. \tag{6.24}$$

Генераторы $\widehat{J}^{(1)}_\alpha$ и $\widehat{J}^{(2)}_\beta$ будут действовать на "свои" сомножители. Матрицы возникающего при этом представления будут иметь вид (мы опускаем фиксированные индексы j_1 и j_2):

$$\Gamma_{m_1m_2;m_1'm_2'} = D^{(j_1)}_{m_1m_1'}(\vec{\varphi}_1) \cdot D^{(j_2)}_{m_2m_2'}(\vec{\varphi}_2). \tag{6.25}$$

Полученное выражение на первый взгляд похоже на прямое произведение двух представлений группы O_3. Но *лишь похоже*: у двух сомножителей в формуле (25) аргументы *различны* , а в прямом произведении представлений аргумент *один и тот же* (G).

Для доказательства неприводимости полученного представления воспользуемся леммой Шура. Потребуем коммутативности матрицы $C_{m_1m_2;m_1'm_2'}$ со всеми матрицами нашего представления. Как и в случае группы O_3 ограничимся бесконечно малыми поворотами:

$$1 + i\vec{\varphi}^{(1)}\widehat{\mathbf{J}}^{(1)} + i\vec{\varphi}^{(2)}\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}.$$

Поскольку углы поворота $\vec{\varphi}^{(1)}$ и $\vec{\varphi}^{(2)}$ произвольны, матрица $\mathbf{C}$ должна по отдельности коммутировать и с $\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}$ и с $\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}$. Коммутативность с $\widehat{J}^{(1)}_z$ приводит к диагональности C по m_1 и m_1'. Аналогично, коммутативность с $\widehat{J}^{(2)}_z$ дает диагональность по m_2 и m_2'. Таким образом, имеем:

$$C_{m_1m_2;m_1'm_2'} = \lambda_{m_1m_2}\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}. \tag{6.26}$$

Коммутативность с $\widehat{J}^{(1)}_\pm$ приведет к равенствам:

$$\ldots = \lambda_{m_1-1,m_2} = \lambda_{m_1,m_2} = \lambda_{m_1+1,m_2} = \lambda_{m_1+2,m_2} = \ldots \tag{6.27}$$

Тогда как коммутативность с $\widehat{J}^{(2)}_\pm$ дает

$$\ldots = \lambda_{m_1,m_2-1} = \lambda_{m_1,m_2} = \lambda_{m_1,m_2+1} = \lambda_{m_1,m_2+2} = \ldots \tag{6.28}$$

т.е.

$$\lambda_{m_1,m_2} = const = \lambda \tag{6.29}$$

и матрица C кратна единичной. Таким образом, наше представление *неприводимо.*

Поучительно проследить, почему представление $D^{(4)}_{j_1 j_2}$ приводимо, если рассматривать преобразования из группы O_3. Так как при этом $\vec{\varphi}^{(1)} = \vec{\varphi}^{(2)}$, матрица C должна коммутировать не с $\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}$ и $\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}$ порознь, а лишь с их суммой $\widehat{\mathbf{J}}^{(1)} + \widehat{\mathbf{J}}^{(2)}$. Поэтому вместо диагональности по $m_1 m_1'$ и $m_2 m_2'$ получим

$$C_{m_1 m_2; m_1' m_2'} \propto \delta_{m_1 + m_2, m_1' + m_2'}. \tag{6.30}$$

То есть матрица C больше не обязана быть диагональной и, тем самым, представление приводимо (за исключением случая, когда j_1 либо $j_2 = 0$).

6.2 Случайное вырождение в атоме водорода и скрытая симметрия задачи об атоме водорода

Как хорошо известно, энергетический спектр атома водорода [3]:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \tag{6.31}$$

не зависит от орбитального момента l, принимающего значения

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots n-1.$$

Поэтому представление явной группы симметрии задачи O_3 – отвечающее уровню (31) – приводимо и имеет вид прямой суммы:

$$D_0 \oplus D_1 \oplus \ldots \oplus D_{n-1}. \tag{6.32}$$

Наша цель – найти более высокую ("скрытую") симметрию задачи, т.е. такую группу симметрии, по отношению к которой представление (32) окажется неприводимым.

Если такую симметрию удастся найти, то согласно теореме Нетер ей будет отвечать дополнительный (по сравнению с "тривиальным"

[3] В этом параграфе мы используем атомную систему единиц

для задачи о движении в центральном поле орбитальным моментом $\mathbf{L}$) интеграл (интегралы) движения. Такой интеграл движения в соответствующей классической задаче известен: это так называемый вектор Рунге-Ленца, который в "атомной системе" единиц имеет вид:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - [\mathbf{p} \times \mathbf{L}]. \tag{6.33}$$

В том, что $\mathbf{A}$ сохраняется со временем проще всего убедится, взяв от него производную по времени:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathbf{p} \times \mathbf{L}] = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) - \left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} \times \mathbf{L}\right],$$

поскольку $\mathrm{d}\mathbf{L}/\mathrm{d}t = 0$.

Раскрывая производную в первом слагаемом и подставляя во второе слагаемое уравнение движения, найдем, что $\mathrm{d}\mathbf{A}/\mathrm{d}t = 0$.

Между "новым" интегралом движения и "старыми"

$$\mathbf{L} \quad \text{и} \quad H = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r}$$

имеют место легко проверяемые соотношения:

$$(\mathbf{AL}) = 0, \quad \mathbf{A}^2 = 1 + 2H\mathbf{L}^2, \tag{6.34}$$

Если вместо $\mathbf{A}$ ввести "нормированный" вектор Рунге-Ленца

$$\mathbf{N} = \frac{\mathbf{A}}{\sqrt{-2H}},$$

то соотношения (34) примет вид:

$$H = \frac{1}{2[\mathbf{L}^2 + \mathbf{N}^2]}. \tag{6.35}$$

Перейдем теперь к квантовому описанию. При этом классический вектор Рунге-Ленца перейдет в оператор

$$\mathbf{A} \longrightarrow \widehat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2}\left[\hat{\mathbf{p}} \times \widehat{\mathbf{L}}\right] + \frac{1}{2}\left[\widehat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}\right]. \tag{6.36}$$

Последнее слагаемое формулы (33) симметризовано, чтобы оператор (36) был эрмитовым. Можно убедиться, что оператор Рунге-Леенца (36) коммутирует с гамильтонианом, т.е. $[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{A}}] = 0$.

Будем теперь рассуждать следующим образом. Если в задаче имеется более высокая, чем O_3, группа симметрии, то генераторы этой группы должны быть интегралами движения. Но все интегралы движения нам известны: это $\mathbf{L}$ и $\mathbf{A}$. Таким образом, кроме компонент $\mathbf{L}$ – генераторов группы O_3 мы имеем три компоненты векторного оператора $\widehat{\mathbf{A}}$, которые (или пропорциональные им величины) представляются хорошими кандидатами на роль генераторов искомой, более высокой группы симметрии. Для начала напишем коммутационные соотношения, которым удовлетворяют компоненты $\widehat{A}_\alpha$ и оператора орбитального момента:

$$[\widehat{L}_\alpha, \widehat{A}_\beta] = ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{A}_\gamma, \tag{6.37}$$

поскольку они справедливы для любого вектора.

Коммутатор компонент оператора $\widehat{\mathbf{A}}$ получается после длинных и утомительных выкладок:

$$[\widehat{A}_\alpha, \widehat{A}_\beta] = -2i\widehat{H}e_{\alpha\beta\gamma}\widehat{L}_\gamma. \tag{6.38}$$

Чтобы упростить правую часть равенства (38), целесообразно ввести квантовый аналог нормированного вектора Рунге-Ленца:

$$\widehat{\mathbf{N}} = \frac{1}{\sqrt{-2\widehat{H}}}\widehat{\mathbf{A}}, \tag{6.39}$$

для компонент которого имеем:

$$[\widehat{N}_\alpha, \widehat{N}_\beta] = ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{L}_\gamma. \tag{38. а}$$

При этом коммутационное соотношение (37) примет вид:

$$[\widehat{L}_\alpha, \widehat{N}_\beta] = ie_{\alpha\beta\gamma}\widehat{N}_\gamma. \tag{37. а}$$

Сравнивая соотношения (37.а) и (38.а) с полученными для O_4 в предыдущем параграфе, видим, что $\widehat{L}_\alpha$ и $\widehat{N}_\beta$ удовлетворяют коммутационным соотношениям для генераторов группы O_4. Таким образом можно ввести операторы $\widehat{\mathbf{J}}^{(1,2)}$:

$$\widehat{\mathbf{J}}^{(1)} = \frac{1}{2}\left(\widehat{\mathbf{L}} + \widehat{\mathbf{N}}\right); \quad \widehat{\mathbf{J}}^{(2)} = \frac{1}{2}\left(\widehat{\mathbf{L}} - \widehat{\mathbf{N}}\right). \tag{6.40}$$

Возводя в квадрат $\widehat{\mathbf{A}}$ (или $\widehat{\mathbf{N}}$), получим формулу:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2\left\{\widehat{\mathbf{L}}^2 + \widehat{\mathbf{N}}^2 + 1\right\}}, \tag{6.41}$$

которая слегка отличается от своего классического аналога (35), что связано с некоммутативностью операторов $\widehat{\mathbf{N}}$, $\widehat{\mathbf{A}}$, $\widehat{\mathbf{L}}$.

Далее, учитывая ортогональность операторов $\widehat{\mathbf{A}}$ и $\widehat{\mathbf{L}}$ (и тем самым $\widehat{\mathbf{L}}$ и $\widehat{\mathbf{N}}$), получим:

$$\left(\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}\right)^2 = \left(\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\widehat{\mathbf{L}}^2 + \widehat{\mathbf{N}}^2\right). \tag{6.42}$$

Таким образом, можно записать:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2\left\{2\left(\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}\right)^2 + 2\left(\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}\right)^2 + 1\right\}} \tag{6.43}$$

Последнее выражение инвариантно относительно преобразований группы $\mathrm{O}_4 = O_3 \otimes O_3$. Заменяя операторы $\left(\widehat{\mathbf{J}}^{(1,2)}\right)^2$ их собственными значениями, получаем формулу Бора:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2\left\{2j_1(j_1+1) + 2j_2(j_2+1) + 1\right\}} = \\ &= -\frac{1}{2\left\{4j(j+1)+1\right\}} = -\frac{1}{2(2j+1)^2}, \end{aligned} \tag{6.44}$$

поскольку $j_1 = j_2 = j$. Таким образом

$$j = \frac{n-1}{2}.$$

Вспоминая наше обозначение для неприводимого представления группы O_4, получаем, что уровню $E_n = E_{2j+1}$ отвечает неприводимое представление группы O_4

$$D^{(j,j)} = D^{\left(\frac{n-1}{2},\frac{n-1}{2}\right)}. \tag{6.45}$$

По отношению к группе O_3 это представление *приводимо*:

$$D^{(j,j)} = D_j \otimes D_j = D_{(n-1)/2} \otimes D_{(n-1)/2} = D_0 \oplus D_1 \oplus \ldots \oplus D_{n-1}, \tag{6.46}$$

что совпадает с разложением для группы O_3, полученным в предыдущей главе.

Иной способ нахождения скрытой симметрии атома водорода был предложен в 1935 году В.А.Фоком.

6.3 Метод Фока

Запишем уравнение Шредингера в импульсном представлении (в атомных единицах):

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2}c(\mathbf{p}) - \frac{1}{2\pi^2}\int\int\int \frac{c(\mathbf{p}')\mathrm{d}\mathbf{p}'}{|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2} = Ec(\mathbf{p}). \tag{6.47}$$

Здесь мы воспользовались выражением для кулоновского взаимодействия в $\mathbf{p}$-представлении

$$-\frac{1}{r}\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow -\frac{1}{2\pi^2}\int\int\int \frac{c(\mathbf{p}')\mathrm{d}\mathbf{p}'}{|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2}.$$

Учитывая, что уровни энергии атома водорода отрицательны, обозначим $E = -\mathbf{p}_0^2/2$. Тогда уравнение (47) примет вид:

$$(\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}_0^2)c(\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi^2}\int\int\int \frac{c(\mathbf{p}')\mathrm{d}\mathbf{p}'}{|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2}. \tag{6.48}$$

Чтобы представить уравнение Шредингера (48) в инвариантном относительно 4-мерных вращений виде, В.А.Фок поступает следующим образом: вводит сферическую систему координат в *3-мерном* импульсном пространстве:

$$p_x = p\sin\theta\cos\varphi, \quad p_y = p\sin\theta\sin\varphi, \quad p_z = p\cos\theta. \tag{6.49}$$

Далее, от переменной p переходит к третьему углу α:

$$p = p_0 \mathrm{tg}\frac{\alpha}{2}, \quad 0 \le \alpha \le \pi, \tag{6.50}$$

а волновая функция в импульсном представлении ищется в виде

$$c(\mathbf{p}) = \frac{Y(\alpha,\theta,\varphi)}{(\mathbf{p}^2+\mathbf{p}_0^2)^2}. \tag{6.51}$$

Поскольку мы собираемся (следуя Фоку) интерпретировать α, θ, φ как три угла в четырехмерном пространстве, рассмотрим точку M этого пространства с координатами ξ_1, ξ_2, ξ_3, ξ_4. Четырехмерный аналог сферических координат может быть описан формулами:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \rho \sin\alpha \sin\theta \cos\varphi, \quad \xi_2 = \rho \sin\alpha \sin\theta \sin\varphi, \\ \xi_3 &= \rho \sin\alpha \cos\theta, \qquad\quad \xi_4 = \rho \cos\alpha. \end{aligned} \tag{6.52}$$

Таким образом, α есть угол между 4-радиус-вектором и осью ξ_4. При этом в трех оставшихся координатах ξ_1, ξ_2, ξ_3, появляется множитель $\sin\alpha$ [4].

Нам понадобится несколько соотношений.

а) *Элемент объема в 4-мерном пространстве.* Его выражение приведем без вывода:

$$\mathrm{d}^4 v = \rho^3 \mathrm{d}\rho \sin^2\alpha \mathrm{d}\alpha \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi. \tag{6.53}$$

Упражнение.

Получить выражение для элемента объема (53), вычислив якобиан:

$$\frac{\partial(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4)}{\partial(\rho, \alpha, \theta, \varphi)}.$$

б) Далее нам понадобится выражение для *расстояния между двумя точками на единичной 4-сфере*:

$$|\underline{\xi} - \underline{\xi}'|^2, \quad \underline{\xi}^2 = \underline{\xi}'^2 = 1. \tag{6.54}$$

Обозначая единичные 4-векторы $\underline{\nu}$, $\underline{\nu}'$, получаем:

$$|\underline{\nu} - \underline{\nu}'|^2 = (\underline{\nu} - \underline{\nu}')^2 = \underline{\nu}^2 + \underline{\nu}'^2 - 2\underline{\nu}\underline{\nu}' = 2(1 - \underline{\nu}\underline{\nu}').$$

для скалярного произведения $\underline{\nu}\underline{\nu}'$ имеем

$$\begin{aligned} \underline{\nu}\underline{\nu}' &= \sin\alpha \sin\alpha' \sin\theta \sin\theta' \cos\varphi \cos\varphi' \\ &+ \sin\alpha \sin\alpha' \sin\theta \sin\theta' \sin\varphi \sin\varphi' \\ &+ \sin\alpha \sin\alpha' \cos\theta \cos\theta' + \cos\alpha \cos\alpha' \end{aligned}$$

[4] Предлагаем читателю вспомнить переход от двумерных полярных координат ($x = \rho\cos\varphi$, $y = \rho\sin\varphi$) к трехмерным сферическим ($x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$, $z = r\cos\theta$).

$$= \sin\alpha\sin\alpha'\left[\sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi')+\cos\theta\cos\theta'\right]+\cos\alpha\cos\alpha' = \\ = \cos\alpha\cos\alpha'+\sin\alpha\sin\alpha'\mathbf{nn}'. \tag{6.55}$$

Выражение в квадратных скобках, как известно, представляет собой cos угла между двумя точками на единичной *трехмерной сфере*, поэтому мы его заменили скалярным произведением *трехмерных единичных векторов* $\mathbf{nn}'$.

Теперь займемся преобразованием знаменателя подинтегрального выражения (48) к новым переменным α, θ, φ:

$$|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2 = \mathbf{p}^2+\mathbf{p}'^2-2\mathbf{p}\mathbf{p}' = \\ = \mathbf{p}_0^2\left\{\mathrm{tg}^2\alpha/2+\mathrm{tg}^2\alpha'/2-2\mathrm{tg}\alpha/2+(\mathrm{tg}\alpha'/2)\mathbf{nn}'\right\}.$$

Из фигурных скобок вынесем общий знаменатель:

$$|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2 = \frac{\mathbf{p}_0^2}{\cos^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha'}{2}}\left[\sin^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha'}{2}+\sin^2\frac{\alpha'}{2}\cos^2\frac{\alpha}{2}-\frac{1}{2}\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\alpha'}{2}\mathbf{nn}'\right].$$

Первые два слагаемых легко преобразуются:

$$\sin^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha'}{2}+\sin^2\frac{\alpha'}{2}\cos^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}(1-\cos\alpha\cos\alpha').$$

Таким образом получаем:

$$|\mathbf{p}-\mathbf{p}'|^2 = \frac{\mathbf{p}_0^2}{2\cos^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha'}{2}}(1-\underline{\nu}\underline{\nu}') \equiv \frac{\mathbf{p}_0^2}{4\cos^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha'}{2}}(\underline{\nu}-\underline{\nu}')^2. \tag{6.56}$$

Преобразуем теперь остальные члены уравнения (48). В левой части имеем:

$$(\mathbf{p}^2+\mathbf{p}'^2)c(\mathbf{p}) = \frac{Y(\alpha,\theta,\varphi)}{\mathbf{p}_0^2}\cos^2\frac{\alpha}{2}. \tag{6.57}$$

Соответственно, в правой части:

$$c(\mathbf{p}) = \frac{Y(\alpha,\theta,\varphi)}{\mathbf{p}_0^4}\cos^4\frac{\alpha}{2}; \quad p'^2\mathrm{d}p' = \frac{1}{2}p_0^3\mathrm{tg}^2\frac{\alpha'}{2}\frac{1}{\cos^2\frac{\alpha'}{2}}\mathrm{d}\alpha'. \tag{6.58}$$

Собирая все вместе, получаем:

$$Y(\alpha,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\pi^2 p_0}\int\int\int\frac{Y(\alpha',\theta',\varphi')\sin^2\alpha'\mathrm{d}\alpha'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi'}{(\underline{\nu}-\underline{\nu}')^2}. \tag{6.59}$$

Заметим, что $\sin^2\alpha\sin\theta\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ есть элемент "площади" ("угла") 4-мерной сферы. Обозначая его как $\mathrm{d}\Omega^{(4)}$, можем написать уравнение Шредингера для атома водорода в следующих двух эквивалентных формах:

$$Y(\alpha,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\pi^2 p_0}\int\int\int\frac{Y(\Omega')\mathrm{d}\Omega^{(4)}}{(\underline{\nu}-\underline{\nu}')^2} \tag{6.60}$$

$$Y(\alpha,\theta,\varphi) = \frac{1}{4\pi^2 p_0}\int\int\int\frac{Y(\Omega')\mathrm{d}\Omega^{(4)}}{(1-\underline{\nu\nu'})} \tag{6.61}$$

Обе формы уравнения Шредингера инвариантны относительно 4-мерных вращений, что и реализует идеи, изложенные в предыдущем параграфе.

6.4 Группа SU_2

Рассмотрим совокупность всех унимодулярных унитарных матриц второго порядка. Произвольная матрица второго порядка имеет вид:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \tag{6.62}$$

Приравнивая ее определитель единице, получаем условие:

$$ad - bc = 1. \tag{6.63}$$

В силу унитарности матрицы ($U^+ = U^{-1}$), имеем:

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} = U^+ \tag{6.64}$$

с *тем же дополнительным условием* (63). Из соотношения (64) получаем:

$$d = a^*, \quad c = -b^*. \tag{6.65}$$

Таким образом, произвольная унитарная унимодулярная матрица в общем случае имеет вид:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{6.66}$$

Представляя элементы матрицы в виде: $a = a' + ia''$, $b = b' + ib''$, имеем

$$a'^2 + a''^2 + b'^2 + b''^2 = 1. \tag{6.67}$$

Поскольку произведение унитарных матриц n-го порядка также есть унитарная матрица того же порядка, совокупность *всех унитарных матриц* n-го порядка образует группу U_n. Поскольку определитель произведения матриц равен произведению определителей, совокупность унитарных унимодулярных матриц также образует группу SU_n.

Установим связь группы SU_2 с группой SO_3. Для этого рассмотрим неприводимое представление $D_{1/2}$ группы SO_3 в двух параметризациях (через углы Эйлера α, β, γ и через вектор поворота $\mathbf{\Omega}$).

a) Углы Эйлера α, β, γ. Напомним, что произвольный поворот через углы Эйлера выражается так:

$$R = R_z(\gamma)R_y(\beta)R_z(\alpha).$$

В случае представления $D_{1/2}$ имеем:

$$R = \begin{pmatrix} e^{i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\gamma/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & \sin\frac{\beta}{2} \\ -\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2}e^{i(\alpha+\gamma)/2} & \sin\frac{\beta}{2}e^{i(\gamma-\alpha)/2} \\ -\sin\frac{\beta}{2}e^{i(\alpha-\gamma)/2} & \cos\frac{\beta}{2}e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \end{pmatrix}. \tag{6.68}$$

Покажем, что матрица (66) представима в виде (68). Представим комплексные числа матрицы (66) в виде:

$$a = \cos\varphi_1 e^{i\varphi_2}, \quad b = \sin\varphi_1 e^{i\varphi_3} \tag{6.69}$$

Сравнивая (69) с формулой (68), имеем:

$$\varphi_1 = \frac{\beta}{2}; \quad \varphi_2 = \frac{\alpha+\gamma}{2}; \quad \varphi_3 = \frac{\gamma-\alpha}{2}. \tag{6.70}$$

b) Задание угла поворота $\mathbf{\Omega}$. В этом случае поворот определяется оператором

$$R(\mathbf{\Omega}) = \exp\left(i\frac{\mathbf{\Omega}}{2}\vec{\sigma}\right) = \exp\left(i\frac{\Omega}{2}\mathbf{n}\vec{\sigma}\right) = \cos\frac{\Omega}{2} + i\mathbf{n}\vec{\sigma}\sin\frac{\Omega}{2}. \tag{6.71}$$

От этой параметризации удобно перейти сразу же к близкой ей параметризации через

c) параметры Кэли-Клейна:

$$a_0 = \cos\frac{\Omega}{2}; \quad \mathbf{a} = \mathbf{n}\sin\frac{\Omega}{2}; \quad a_0^2 + \mathbf{a}^2 = 1. \tag{6.72}$$

Соответственно:

$$R = a_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i\mathbf{a}\vec{\sigma} \equiv a_0 + i\mathbf{a}\vec{\sigma}. \tag{6.73}$$

Расписывая последнее выражение в явном виде, получаем:

$$R = \begin{pmatrix} a_0 + ia_z & ia_x + a_y \\ ia_x - a_y & a_0 - ia_z \end{pmatrix}. \tag{6.74}$$

Таким образом видим, что параметры произвольной унитарной унимодулярной матрицы однозначно выражаются через параметры трехмерной группы вращений, что и устанавливает связь групп SU_2 и SO_3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 4

1. **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ**
1.1 Введение 5
1.2 Понятие группы преобразований и примеры простейших групп симметриии 11
1.3 Представление группы 14
1.4 Приводимые и неприводимые представления 18

2. **ПРОСТЕЙШИЕ КОНЕЧНЫЕ И НЕПРЕРЫВНЫЕ ГРУППЫ И ИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ** 21
2.1 Некоторые абалевы группы и их представления 21
2.2 Неабелева группа C_{3v} и ее представления 25
2.3 Группа двумерных вращений и ее неприводимые представления 29
2.4 Соотношения ортогональности и нормировки 31

3. **ЛЕММА ШУРА. СООТНОШЕНИЯ ОРТОНОРМИРОВАННОСТИ. ТЕОРЕМА БЕРНСАЙДА** 32
3.1 Критерий неприводимости представления (лемма Шура) 32
3.2 Вторая лемма Шура 33
3.3 Соотношения ортогональности и нормировки 39
3.4 Разложение произвольного представления конечной группы на неприводимые 44
3.5 Регулярное представление. Теорема Бернсайда 45
3.6 Сопряженные элементы и классы сопряженных элементов 49
3.7 Связь между количеством классов сопряженных элементов и различных неприводимых представлений 52

4. **КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ** 54
4.1 Колебания молекулы воды H_2O 54
4.2 Классификация колебаний произвольной молекулы 59

5. **ГРУППА ВРАЩЕНИЙ ТРЕХМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА** 70
5.1 Неприводимые представления группы вращений 71
5.2 Задача сложения моментов. Прямое произведение представлений 75
5.3 Понятие неприводимого тензорного оператора 81
5.4 Теорема Вигнера-Эккарта 84

6. **ГРУППА O_4 (SO_4) И СКРЫТАЯ СИММЕТРИЯ АТОМА ВОДОРОДА** 88
6.1 Группа O_4 и ее неприводимые представления 88
6.2 Случайное вырождение в атоме водорода и скрытая симметрия задачи об атоме водорода 94
6.3 Метод Фока 98
6.4 Группа SU_2 101

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 105